制浆造纸设备腐蚀与防护

·冯拉俊 编·涂士奇 审·



·中国轻工业出版社·

责任编辑：张松培　封面设计：崔　云
责任终审：滕炎福　版式设计：丁　夕
责任监印：徐兆华



·制浆造纸设备腐蚀与防护·

ISBN 7-5019-1732-9
9 787501 917327 >

ISBN 7-5019-1732-9/TS·1111
定　价：9.50 元

制浆造纸设备腐蚀与防护

冯拉俊　编
涂士奇　审

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

图书在版编目(CIP)数据

制浆造纸设备腐蚀与防护／冯拉俊编.—北京：中国轻工业出版社，1995.6
ISBN 7-5019-1732-9

Ⅰ.制… Ⅱ.冯… Ⅲ.①造纸工业-设备-腐蚀②机械浆-制浆设备-腐蚀③造纸工业-设备-防护设备④机械浆-制浆设备：防护设备 Ⅳ.TS73

中国版本图书馆CIP数据核字（95）第05455号

中国轻工业出版社出版
（北京市东长安街6号）
北京市卫顺印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

*

850×1168毫米1/32印张：6.5字数：168千字
1995年6月　　第1版第1次印刷
印数：1-3000　定价：9.50元

前　言

《制浆造纸设备腐蚀与防护》是制浆造纸设备管理专业学生学习的一门必修课，是制浆造纸工艺专业学生学习的一门选修课，其目的是使学生掌握金属的腐蚀原理、防护原理以及各种防腐蚀技术，了解制浆造纸厂的设备腐蚀特点及其防腐蚀方法。

从我国造纸工业现实情况来看，制浆造纸设备的腐蚀已严重地影响着制浆造纸生产。近几年，河南、陕西等地相继出现腐蚀引起的蒸球爆炸事件；许多厂子的制漂车间不同程度地出现了屋顶塌陷；烘缸腐蚀引起了多种纸病；ClO_2腐蚀使得许多厂子无法采用先进的漂白技术；管道、阀门、线路腐蚀比比皆是。因而结合实例，分析设备腐蚀的原因，指出防止腐蚀的方法是本书编写的又一目的。

几乎每一种腐蚀形态都可在制浆造纸厂找到，但是腐蚀与防护原理比较复杂，它牵涉到冶金学、化学、电化学、金属工艺学、高分子化学、高分子物理等科学知识，加之国内对制浆造纸厂设备的腐蚀防护刚刚是个起步，因此要想深入了解它，必然会遇到许多理论问题。为了便于读者学习，我们参考了国内外的有关书籍及教材，择其精华编成此书，以达到理论联系实际、由浅入深、通俗易懂，便于自学的目的。为了能理论联系实际，本书编写了许多制浆造纸设备防护的实例，以便使读者很好地解决工程实际问题，因此本书既是一本制浆造纸设备腐蚀与防护教程，又是一本工程技术参考书。

在本书的编写过程中，杨德庆、张天成同志提供了许多参考资料，并对本书的编写提供了许多建设性意见。涂士奇同志对全

书进行了审阅，顺此表示衷心的感谢。

编　者

1994年9月

目　录

绪论……(1)
第一章　蒸煮设备的腐蚀与防护……(12)
第一节　碱法蒸煮设备……(12)
第二节　中性亚硫酸铵法蒸煮设备……(19)
第三节　酸性亚硫酸盐法蒸煮设备……(23)
第四节　机械制浆设备……(25)
第五节　缝隙腐蚀及应力腐蚀……(26)
第二章　漂白系统的腐蚀与防护……(39)
第一节　漂白介质的腐蚀性……(39)
第二节　漂白介质中金属材料耐蚀性……(46)
第三节　耐蚀非金属材料……(61)
第四节　耐腐蚀材料在漂白系统中的应用……(74)
第五节　小孔腐蚀……(81)
第三章　造纸设备的腐蚀与防护……(88)
第一节　流浆箱和铜网……(88)
第二节　真空辊……(90)
第三节　封闭白水系统引起的腐蚀……(90)
第四节　烘缸……(91)
第五节　电偶腐蚀……(92)
第四章　碱回收设备的腐蚀与防护……(101)
第一节　蒸发设备的腐蚀与防护……(101)
第二节　燃烧系统的腐蚀与防护……(106)
第三节　苛化系统的腐蚀与防护……(122)
第四节　高温腐蚀和熔盐腐蚀……(124)

第五章　大气腐蚀……（128）
第一节　大气腐蚀的分类……（128）
第二节　大气的成分……（129）
第三节　金属表面上的水膜……（132）
第四节　大气腐蚀的特点……（135）
第五节　工业大气对金属的腐蚀……（137）
第六节　均匀腐蚀……（138）
第六章　制浆造纸设备防腐蚀施工……（140）
第一节　工业涂料的涂装方法及涂装程序……（140）
第二节　玻璃钢衬里施工……（146）
第三节　橡胶衬里……（153）
第四节　块状材料衬里……（171）
第五节　金属的氧化和磷化处理……（183）
第六节　设备表面的金属涂层……（188）
第七节　防腐蚀方法选择……（197）
参考文献……（198）

绪　论

一、金属腐蚀与防护的重要性

几乎所有的经济领域都受到腐蚀的威胁。往往由腐蚀带来的事故是灾难性的。例如，1982 年 9 月 17 日，一架日航 DC-8 喷气式客机在上海虹桥机场着陆时，突然冲出了跑道，飞机损坏，旅客受重伤。后经中日双方共同调查，确认我国虹桥机场指挥系统没有失灵，事故原因是飞机内一个高压气瓶内壁产生了晶间应力腐蚀破裂，因而爆炸，破坏了液压系统，使全部刹车体系失灵。

在美国西弗吉尼亚州和俄亥俄州之间的一座桥梁（俗名银桥），于 1967 年 12 月的一天突然塌陷，当时正在过桥的车辆连同行人坠入河中，死亡 46 人。事后专家检查，发现钢梁因应力腐蚀和腐蚀疲劳的联合作用，产生裂缝而断裂。

在沙特阿拉伯东部阿卜凯克油田，于 1977 年 4 月油井管线突然破裂泄漏油气，发生大火，死亡多人，并造成巨大损失。经检查，是由管道外侧产生的应力腐蚀破坏引起。

在我国，油田和油气管线也多次发生过类似的事故。1968 年，威远至成都的输气管线泄漏爆炸，死亡 20 余人。另一次是四川气田，因一个阀腐蚀破裂漏气，造成大火灾，绵延 22 天，损失 6 亿元左右。

在天津的一家纺织厂，锅炉因腐蚀而爆炸，锅炉顶盖冲破屋顶飞出数十米远，当场死亡 10 余人。

此外如核电站、登月舱、火箭、船只、贮罐以及各种石油、

化工等管路设备，也都发生了多起腐蚀破裂事故，造成巨大的生命和财产损失。

腐蚀破坏所造成的直接经济损失也是很可观的。据1977年美国作过的一次调查，每年的腐蚀损失约为700亿美元，相当于国民经济总产值的4.2%；1969年英国调查腐蚀损失占国民经济总产值的3.5%；1974年日本调查每年腐蚀损失约为92亿美元。有人统计每年全世界腐蚀报废和损耗的金属约1亿t，占年产量的20～40%。也有人估计世界上每年的冶金产品的1/3将由腐蚀而报废，其中有2/3可以再生；其余不能再生而散落在地球表面。当然，这些只是直接的经济损失，而由腐蚀所引起的设备损坏，导致停产，产品质量下降、效率降低，引起物资的跑、冒、滴、漏损失，对环境污染以至爆炸、火灾等事故的间接损失更是无法估量。因此研究腐蚀规律，解决腐蚀破坏就成为国民经济建设中迫切需要解决的重大问题。

制浆造纸厂也存在严重的腐蚀问题。看看制浆造纸厂设备所处的环境条件：从碱回收燃烧炉的熔融盐，到真空系统的冷凝水，从pH14的碱法蒸煮液到pH1.5的酸性亚硫酸盐溶液，几乎无处不有的浆垢为局部腐蚀提供了温床。各种高温高压容器和纸机的压榨辊等都是局部腐蚀可能发生的地方。盘磨机和木片磨木机是磨损腐蚀的理想场所。

制浆造纸工业因腐蚀问题所造成的损失也是巨大的。调查指出：由于考虑腐蚀问题纸厂增加的投资占总投资的6.5～8%，亚硫酸盐浆所占的比例还要大。在碱法制浆中，漂白设备的防腐费用最大；在酸法制浆过程中，蒸煮设备的防腐费用最大。

我国目前尚未对制浆造纸工业的腐蚀状况和造成的损失进行过全面的调查，但国内纸厂所反映的腐蚀问题已十分严重，特别是近年来推广的几项蒸煮和漂白新技术，如：亚铵法制浆技术、二氧化氯漂白技术等都因为腐蚀问题没有很好的解决而阻碍了这些技术的推广应用。

金属将出现的是一种选择性腐蚀还是缝隙腐蚀，这完全取决于材料的金相结构的分布情况。又由金属的受力状态（如：拉应力、多变应力、冲刷力等）也可引伸出应力腐蚀、腐蚀疲劳及磨蚀等特殊的破坏形式。

同样，腐蚀介质对金属材料的腐蚀过程也有重大的影响。关于腐蚀介质的情况是很复杂的。除了可分为液相、气相和固相外，还可进一步分为单相和多相。介质的化学成分、组成及浓度等对金属腐蚀过程的影响主要表现在速度和破坏形式上。

一般的说，提高介质的温度可加快腐蚀过程的进行。至于液体介质的流动状态对腐蚀的影响也是很复杂的。一些腐蚀（如孔蚀）主要出现在静止的介质中，而另一些腐蚀(如汽蚀)主要出现于流动的介质中。

2. 金属腐蚀的分类

研究金属腐蚀的分类，不是为了分类而分类，而是为了帮助我们很好的认识腐蚀规律。由于金属腐蚀的现象和机理比较复杂，因此金属腐蚀的分类方法也是多样的，至今尚未统一。方坦纳(Fontana) 把腐蚀形态分为 8 大类，它们是：

(1) 均匀腐蚀或全面腐蚀　腐蚀分布在整个金属表面上，它是均匀的。从重量上来看，均匀腐蚀或全面腐蚀，代表金属的最大破坏。但从技术观点来看，这类腐蚀形态并不重要。因为如果我们知道了腐蚀速度和材料的使用寿命之后，便可估算出材料的腐蚀容差，并在设计时将此因素考虑在内。

(2) 电偶腐蚀或双金属腐蚀　凡具有不同电极电位的金属互相接触，并在一定的介质中所发生的电化学腐蚀即属电偶腐蚀或双金属腐蚀。

(3) 缝隙腐蚀　浸在腐蚀介质中的金属表面上，在缝隙和其他隐蔽的区域内常常发生强烈的局部腐蚀。这类腐蚀常和孔穴、垫片底面、搭接缝、表面沉积物以及螺帽和铆钉下的缝隙内积存的少量静止溶液有关。因此这种腐蚀形态称为缝隙腐蚀，有时也

腐蚀过程。伴随着腐蚀过程的进行，将导致腐蚀体系的自由能减少，故腐蚀过程是一个自发的过程。

尽管腐蚀过程是自发的，但腐蚀的速度是可以控制的。这是因为在总的腐蚀过程中，至少还包括三个基本过程：(1) 通过对流和扩散作用使腐蚀介质向界面迁移。(2) 在相界面上进行化学反应。(3) 腐蚀后产物从相界面迁移到介质中去或在金属表面形成覆盖层。另外，腐蚀过程还受到离解、水解、吸附和溶剂化作用等其它过程的影响。因此，只要基本过程中的任一个过程速度很慢，就可使腐蚀速度降低。

由于腐蚀过程主要在金属与介质之间的界面上进行，故它们有如下两个特点：

(1) 因腐蚀造成的破坏一般先从金属表面开始，然而伴随着腐蚀过程的进一步发展，腐蚀破坏将扩展到金属材料内部，并使金属性质和组织发生改变。在这种情况下金属可全部的或部分地溶解（例如锌在盐酸中可较快的溶解），或者所形成的腐蚀产物沉积于金属上（例如在潮湿的大气中，铁腐蚀后铁锈附着在铁表面）。有时候，腐蚀过程的进行还可导致金属和合金化合物的性质改变（例如不锈钢或铝合金的晶间腐蚀），以致造成金属结构的崩溃。

(2) 金属材料的表面状态对腐蚀过程的进行有着明显的影响。一般在金属表面上有钝化膜或防氧化覆盖层，故金属的腐蚀过程与这一保护层的化学成分、组织结构状态以及孔径、孔隙率等因素密切有关。实验结果表明，一旦表面保护层受到机械损伤或者化学侵蚀后，金属的腐蚀过程将大大加快。

金属材料在腐蚀体系中的行为，还与其化学成分、金相结构、力学性能等因素有关。金属在介质中的腐蚀行为基本上由它的化学成分所决定。另外，金属材料的金相结构经冶炼后虽已确定，但这种结构还可以通过热处理和机械加工以致改变，而结构反过来又将决定材料的力学性能。就金属的被腐蚀形态来说，对某一

三、金属腐蚀速度的表示法

金属遭受腐蚀后，其重量、厚度、机械性能、组织结构及电极过程等都会发生变化。这些物理和力学性能的变化率可用来表示金属腐蚀的程度。在均匀腐蚀的情况下通常采用重量指标、深度指标和电流指标，并以平均腐蚀率的形式表示之。

1. 金属腐蚀速度的重量指标

这种指标就是把金属因腐蚀而发生的重量变化，换算成相当于单位金属表面积于单位时间内的重量变化数值。

所谓重量变化，在失重时，是指腐蚀前的重量与消除了腐蚀产物后的重量之间的差值；在增重时，系指腐蚀后带有腐蚀产物时的重量与腐蚀前的重量之间的差值。可根据腐蚀产物容易除去或完全牢固地附着在试样表面的情况选取失重或增重表示法。

$$V^- = \frac{W_0 - W_1}{s \times t}$$

式中 V^-——失重时的腐蚀速度，$g/(m^2 \cdot h)$；

W_0——金属的初始重量，g；

W_1——清除了腐蚀产物后金属的重量，g；

s——金属的面积，m^2；

t——腐蚀进行的时间，h。

又

$$V^+ = \frac{W_2 - W_0}{s \times t}$$

式中 V^+——增重时的腐蚀速度，$g/(m^2 \cdot h)$；

W_2——带有腐蚀产物的金属的重量，g。

2. 金属腐蚀速度的深度指标

此指标就是把金属的厚度因腐蚀而减少的量，以线量单位表示，并换算成为相当于单位时间的数值。在衡量密度不同的各种

称为沉积物腐蚀或垫片腐蚀。

(4) 孔蚀　这种腐蚀的破坏主要集中在某些活性点上，并向金属内部深处发展。通常其腐蚀深度大于孔径。严重时可穿透设备。

(5) 晶间腐蚀　这种腐蚀首先在晶粒边界上发生，并沿着晶界向纵深处发展。这时，虽然从金属外观看不出有明显的变化，但其机械性能确已大为降低。

(6) 选择性腐蚀　合金中的某一组分由于腐蚀优先地溶解到电解质溶液中，从而造成另一组分富集于金属表面上。

(7) 磨损腐蚀　腐蚀流体和金属表面间的相对运动，引起金属的加速破坏和腐蚀。一般这种运动的速度很快，同时还包括机械磨耗和磨损作用。

(8) 应力腐蚀　应力腐蚀破裂是指在拉应力和一种特定腐蚀介质共存而引起的破裂。金属或合金发生应力腐蚀破裂时，大部分表面实际不遭受腐蚀，只有一些细裂纹穿透内部，破裂现象能在常用的设计应力范围内发生，因此后果是严重的。

这种分类方法是根据腐蚀的外形进行的。每种形态仅从表面观察就能鉴别，在多数情况下用肉眼看就行了，有时需要放大便于观察。腐蚀的 8 种形态中有些是独特的，但它们都或多或少的相互关连着。这 8 种形态的次序并不按照重要性的特定次序排列的。另一种粗糙的分类方法是把金属腐蚀分为全面腐蚀和局部腐蚀两大类。

金属腐蚀的分类还可按腐蚀环境分类，即分为化学介质腐蚀、大气腐蚀、海水腐蚀和土壤腐蚀等。也可按腐蚀过程的特点来分，可分为化学腐蚀、电化学腐蚀及物理腐蚀三大类。这些分类方法不够严格，因为土壤中和大气中也含有各种化学介质；腐蚀过程可能同时伴随着电化学腐蚀和物理腐蚀。不过这些分类方法都可帮助我们从腐蚀介质或腐蚀过程的特点去认识腐蚀的规律。

表 C-2　　均匀腐蚀的十级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度，mm/a	腐蚀性评定	腐蚀性等级	腐蚀深度，mm/a
Ⅰ完全耐蚀	1	<0.001	Ⅳ尚耐蚀	6	0.1～0.5
Ⅱ很耐蚀	2	0.001～0.005		7	0.5～1.0
	3	0.005～0.01	Ⅴ欠耐蚀	8	1.0～5.0
Ⅲ耐蚀	4	0.01～0.05		9	5.0～10.0
	5	0.05～0.1	Ⅵ不耐蚀	10	>10.0

表 C-3　　均匀腐蚀的三级标准

耐蚀性评定	耐蚀性等级	腐蚀深度，mm/a
耐　蚀	1	<0.1
可　用	2	0.1～1.0
不可用	3	>1.0

精密部件不容许微小的尺寸变化，腐蚀率即使小于 1.0mm/a(年)的材料也不见得可用。对于高压和处理剧毒、易燃、易爆物质的设备，对均匀腐蚀深度的要求比普通设备要严格得多，所以在选材时应从严选用。

3. 金属腐蚀速度的电流指标

此指标是以金属电化学腐蚀过程的阳极电流密度(A/cm^2)的大小来衡量金属的电化学腐蚀速度的程度。可以由法拉第 (Faraday) 定律把电流指标和重量指标关联起来。

早在 1833～1834 年法拉第就提出，通过电化学体系的电量和参加电化学反应的物质的数量之间存在如下两条定量的规律：

(1) 在电极上析出或溶解的物质的量与通过电化学体系的电量成正比，亦即

$$\Delta W=\varepsilon Q=\varepsilon It$$

金属的腐蚀强度时，此种指标极为方便。可按下列公式将腐蚀的失重指标换算为腐蚀的深度指标：

$$V_L=\frac{V^-\times 24\times 365}{(100)^2\times\rho}\times 10=\frac{V^-\times 8.76}{\rho}$$

式中 V_L——腐蚀的深度指标，mm/年；

ρ——金属的密度，g/m³。

腐蚀的重量指标和深度指标对于均匀的电化学腐蚀和化学腐蚀都可采用。除上述单位外，在腐蚀文献上尚有以 mdd〔mg/(dm²·d)〕，ipy (in/a) 和 mpy (mil/a) 作为重量指标和深度指标。这些单位之间可以相互换算。表 0-1 列出了一些常用腐蚀速度单位的换算因子。

表 0-1　　常用腐蚀速度单位的换算因子

腐蚀速度采用单位	换算因子				
	g/(m²·h)	mg/(dm²·d)	mm/a	in/a	mil/a
g/(m²·h)〔克/(米²·小时)〕	1	240	$8.76/\rho$	$0.345/\rho$	$345/\rho$
mg/(dm²·d)〔毫克/(分米²·日)〕	4.17×10^{-2}	1	$3.65\times10^{-2}/\rho$	$1.44\times10^{-2}/\rho$	$1.44/\rho$
mm/a（毫米/年）	$1.14\times10^{-1}\times\rho$	$274\times\rho$	1	3.94×10^{-2}	39.4
in/a（英寸/年）	$2.9\times\rho$	$696\times\rho$	25.4	1	10^3
mil/a（密耳/年）	$2.9\times10^{-3}\times\rho$	$0.696\times\rho$	2.54×10^{-2}	10^{-3}	1

注：1mil（密耳）$=10^{-3}$in(英寸)；
1in(英寸)=25.4mm(毫米)。

根据金属年腐蚀不同，可将金属的耐蚀性分为十级标准和三级标准(如表 0-2 和 0-3 所示)。

从表 0-2 和 0-3 两个表看来，十级标准分得太细，且腐蚀深度也不都是与时间成线性关系，因此，按试验数据或用手册上查得的数据的计算结果难于精确地反映出实际情况。看来三级标准比较简单，但它在一些要求严格的场合又往往过于粗略，如一些

度 $Ia=10^{-2}$A，则

$$i_a=\frac{Ia}{S}=10^{-4}\text{A/cm}^2$$

所以 $$V^-=\frac{55.84\times10^{-4}}{2\times26.8}\times10^4=1.04\text{g/m}^2\cdot\text{h}$$

又已知铁的密度 $\rho=7.80\text{g/cm}^3$，可得

$$V_L=\frac{1.04\times8.76}{7.80}=1.17\text{mm/a}$$

关于金属局部腐蚀时的腐蚀速度或其耐蚀性的表示法比较复杂，这将在以后的有关章节中介绍。

四、几种腐蚀速度表示的优缺点

1. 重量法

重量法用于几种密度相同的金属耐蚀性比较上较方便。例如，同一种材料，两种介质的腐蚀性能比较上。

2. 深度指标

深度指标用于密度不同的材料耐蚀性比较上较方便。因为密度不同的材料，即使单位面积上的重量变化相同，腐蚀深度变化是不同的。例如，同一种介质，两种金属试验材料。

3. 电流指标

电流密度用于电化学腐蚀。它既可以求出材料的重量变化，又可以求出腐蚀深度。但对非电化学腐蚀无能为力。

式中 ΔW——析出或溶解的物质的量，g；

ε——比例常数（电化学当量），g/C；

Q——t 时间内流过的电量，C；

I——电流强度，A；

t——通电时间，s。

从式中可看出，某物质的电化学当量在数值上等于通过 1 库仑电量时在电极上析出或溶解该物质的量。

(2) 在通过相同的电量条件下，在电极上析出或溶解的不同物质的量与其化学当量成正比，则

$$\varepsilon=\frac{1}{F}\times\frac{A}{n}$$

式中 F——法拉第常数（1F＝96494C≈96500C＝26.8A·h)；

A——原子量；

n——化合价。

由上式可以看出，析出或溶解 1 克当量（化学当量）的任何物质所需的电量都是 1F。而与物质的本性无关。

若将法拉第的两条定律联合起来考虑，可得：

$$\Delta W=\frac{A}{Fn}It$$

至此已把电流与物质的变化量关联起来。所以腐蚀的电流指标和重量指标之间存在如下关系：

$$V^-=\frac{A\times i_a}{n\times F}\times 10^4=\frac{A\times i_a}{n\times 26.8}\times 10^4$$

或

$$i_a=V^-\frac{n}{A}\times 26.8\times 10^{-4}$$

式中 i_a——腐蚀的电流指标，即阳极电流密度，A/cm²。

例如腐蚀过程的阳极反应为：$Fe\longrightarrow Fe^{2+}+2e$

已知 A=55.84 g，n=2，设 S=10cm²，阳极过程的电流强

硫酸盐法蒸煮液的主要化学成分为 $NaOH+Na_2S$，其中 $NaOH$ 和 Na_2S 的含量各厂不同。硫酸盐蒸煮液除以上两种成分外，通常还有少量的其它硫化物存在，如元素硫、多硫化物、硫代硫酸盐、亚硫酸盐、硫酸盐以及碳酸盐等。在蒸煮液中 Na_2S 以 S^{-2}和 HS^-两种状态的混合物存在，在一定 pH 值下，两种离子的浓度有一平衡值。硫代硫酸盐和硫酸盐是在苛化时 Na_2S 发生氧化而生成。

碱性亚硫酸盐蒸煮液的主要化学成分为 Na_2SO_3+NaOH，此外还含有硫酸盐和少量其它含硫化合物，如硫代硫酸盐、硫化物等。

除以上几种化学成分外，如果造纸厂靠海或使用漂白车间的逆流白水，都会给蒸煮液中带入较多的氯化物。

二、设备所用材料与腐蚀状况

碱法制浆所用间歇式蒸煮器（立锅、蒸球）通常用普通碳钢材料（如 20G、A_3）制造。碳钢在纯的稀碱液中的腐蚀速度很小，因此烧碱法蒸煮器的腐蚀问题不大。硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法蒸煮器的腐蚀程度在不同的纸厂差别也很大，腐蚀严重的腐蚀速度达 0.5mm/a（年）以上，腐蚀较轻的腐蚀速度在0.1mm/a左右。

蒸球的内壁基本是均匀腐蚀，虽然球壁不同部位的腐蚀速度并不相同，甚至可能会有较大的差别，但蒸球的内壁通常是较平滑的，没有局部腐蚀的斑坑，这是由于蒸球的旋转破坏了产生局部腐蚀的条件。

立式蒸煮锅的腐蚀一般也是均匀的。但会有一些局部腐蚀较快的区域，在锅壁上形成斑块。在锅壁结垢处的垢层下有时也会发生点蚀和缝隙腐蚀现象。蒸煮器是压力容器，严重的点蚀和缝隙腐蚀会使蒸煮器的锅壁穿孔失效，甚至发生爆炸事故。因此对立式蒸煮锅的局部腐蚀应特别注意，要经常检查。此外立式蒸煮

第一章　蒸煮设备的腐蚀与防护

制浆蒸煮方法分为碱法和亚硫酸盐法两大类，其中亚硫酸盐法又可分为碱性、中性和酸性亚硫酸盐法。碱性亚硫酸盐法蒸煮过程对设备的腐蚀原理和危害程度与碱法蒸煮基本相同，因此对碱性亚硫酸盐法不作单独讨论。

蒸煮的主要设备是蒸煮器，因此本章主要讨论立锅、蒸球、连续蒸煮三种设备的腐蚀与防护，对其它蒸煮辅助设备只作简单介绍。

第一节　碱法蒸煮设备

一、设备所处介质与环境

间歇式蒸煮器所接触的介质在蒸煮开始阶段为白液，随蒸煮进程介质不断变化，至蒸煮结束时变为黑液。环境温度也随蒸煮进程变化，范围为常温～170℃左右，压力也相应变化。碱法蒸煮白液的 pH 范围为 11～14。由于在蒸煮过程中产生有机酸，所以在蒸煮过程中 pH 值不断下降，至蒸煮结束时降为 8 左右。

连续蒸煮器所接触的介质不随时间变化，但在蒸煮器的不同部位（即不同的蒸煮区域）介质和环境温度、pH 值均不相同。

烧碱法蒸煮液的主要化学成分为NaOH，此外还含有一定量的 Na_2CO_3，Na_2CO_3系未苛化的成分，或是由于 NaOH 吸收空气中的 CO_2而来。

在硫酸盐法制浆中，NaOH 及 Na_2S 为蒸煮剂，而 NaS_2O_3 对蒸煮无任何作用。所以应尽可能减少苛化时 Na_2S 的氧化，以减少蒸煮液中 $Na_2S_2O_3$ 的含量，从而可减弱硫酸盐法蒸煮液的腐蚀性。

此外，如果蒸煮过度，造成蒸煮后期 pH 值太低，也会加速碳钢蒸煮器的腐蚀。

四、影响蒸煮器腐蚀的其它因素

除蒸煮液本身的腐蚀性之外，以下因素对蒸煮器的腐蚀影响很大。

1．蒸煮器内结垢的影响

蒸球和连续蒸煮器内壁受浆料的摩擦作用比较强烈，因此很难形成垢层。

立锅的结垢有两种，一种主要是在轧钢时形成的氧化铁（轧制氧化皮），这种氧化铁垢层能保护其下面的钢板，直到其本身剥落为止。另一种是在蒸煮过程中形成的难溶盐，主要是$CaCO_3$垢，这种结垢层在焊缝附近、进液喷溅部位或喷放后黑液滴溅部位都很少见，锅壁已有的结垢层当受到液体的湿润及冷却作用，或由于锅壁凸度不同所产生的不均匀压应力作用就会发生脱落。一般来说在蒸煮过程中形成的难溶盐垢层对锅壁钢板是有保护作用的，保护程度的大小取决于垢层的致密性和它与锅壁的结合力。疏松的垢层会引起相反的作用，这种垢层是局部腐蚀的温床，在垢层下面很容易发生缝隙腐蚀和点蚀，所以危害极大，对此应特别注意，对这种垢层应予及时清除。

2．备料和装料方法的影响

从原料中带入蒸煮器的泥沙会急剧增加蒸煮器的磨损腐蚀，特别对于蒸球、连续蒸煮器和立锅的喷放口等受摩擦作用较强的设备或部件影响更大。因此保证备料工段的筛选、除尘效果对减轻蒸煮器的磨损腐蚀十分重要。

锅的上部气相区，特别是气液相交界处和下部放料口附近的腐蚀通常较其他部位严重。

国内制造的小型连续蒸煮器一般也用普通碳钢制造。这类连续蒸煮器的腐蚀通常是均匀的，但某些部件，如螺旋进料器、放料装置由于受磨损腐蚀作用，使其腐蚀速度大大加快，有时甚至每天腐蚀1mm以上，给生产带来严重影响。

大型连续蒸煮器一般使用复合不锈钢钢板或内衬不锈钢制造，耐蚀性很好，但不锈钢比较容易发生应力腐蚀破裂，应引起注意。此外不锈钢的受磨损部件腐蚀也较快。

三、蒸煮液的腐蚀性

碳钢在碱性溶液中一般是耐蚀的，只是在pH值14的碱液中，碳钢表面的氢氧化铁会转变为可溶性的铁酸钠(Na_2FeO_2)，引起碳钢腐蚀的增加。如果碱液的温度再升高，这一过程显著加速，腐蚀就更为强烈。如果碳钢承受较大的应力时，它在碱液中还会产生腐蚀破裂，即所谓"碱脆"。蒸煮车间的储碱设备有时会受到碱腐蚀的危害，而蒸煮液中碱的浓度不很高，所以蒸煮器一般不会受碱腐蚀的危害。但蒸煮液中含有的$S_2O_3^{-2}$、Cl^-、S^{-2}等盐类会加速碳钢蒸煮设备的腐蚀。烧碱法蒸煮液中含有上述盐类很少，所以烧碱法蒸煮设备一般比硫酸盐法和碱性亚硫酸盐法蒸煮设备的腐蚀程度轻得多。

Cl^-对碳钢的腐蚀机理将在下章详细论述。

$S_2O_3^{-2}$和S^{-2}在碱性溶液中对碳钢的腐蚀是由下述反应引起的。

$$S_2O_3^{-2}+S^{-2}\rightleftharpoons S_2^{-2}+SO_3^{-2} \qquad (1)$$

反应产生的多硫化物S_2^{-2}是一种阴极去极化剂，它可以通过以下氧化还原反应而使碳钢受到腐蚀：

$$\text{阳极} \quad Fe-2e=Fe^{+2} \qquad (2)$$

$$\text{阴极} \quad S_2^{-2}+2e=2S^{-2} \qquad (3)$$

蚀的区域，靠近不锈钢和其它贵金属的区域，立锅的气～液相交界处等应采用加厚钢板。

2．阳极保护

阳极保护方法最先在硫酸盐法蒸煮立锅上应用，取得了良好

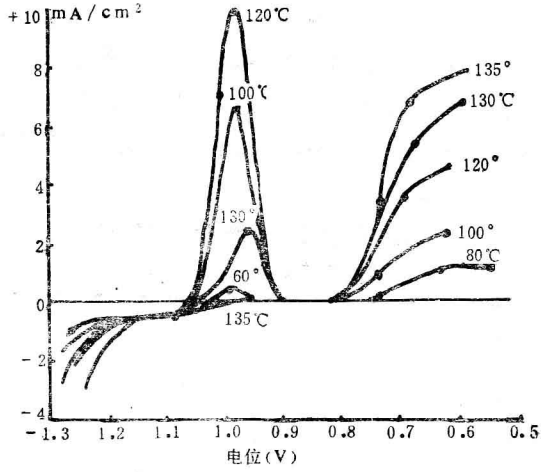


图 1-2　碳钢在硫酸盐蒸煮液中的阳极极化曲线

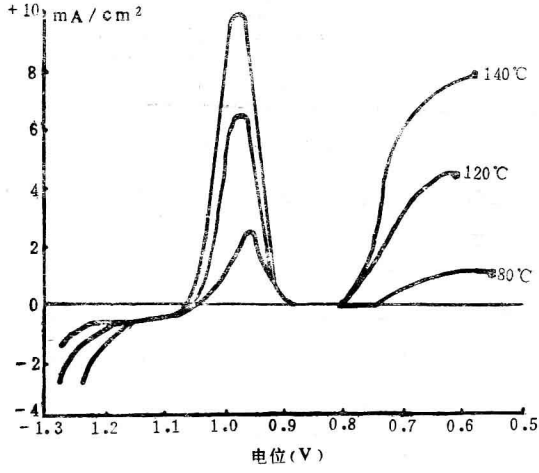


图 1-3　碳钢在碱性亚硫酸盐蒸煮液中的阳极极化曲线

此外，在立式蒸煮锅的装料送液过程中，装料时木片偏于锅的一边，使送入的液体溅射另一边（见图 1-1），由于立锅的热容量很大，在送液时锅壁的温度仍比较高，喷溅到锅壁上的冷液立即沸腾、气化，发生所谓"热板沸腾"现象，使锅壁局部迅速腐蚀。其作用机理是：首先由于骤冷收缩而使锅壁垢层破坏，使碳钢失去保护，进而在碳钢表面发生由液体冲击和气化而引起的冲击腐蚀和空泡腐蚀，使锅壁局部迅速腐蚀减薄。使用装锅器可以使木片均匀散布在锅内，因此可以避免上述腐蚀现象。如果发现在送液喷溅部位的垢层已完全破坏且有局部腐蚀，则改变装料和送液的方向，使送液喷溅到另一边有保护垢层的锅皮上，这样可以避免锅壁局部过快腐蚀，延长锅的使用寿命。

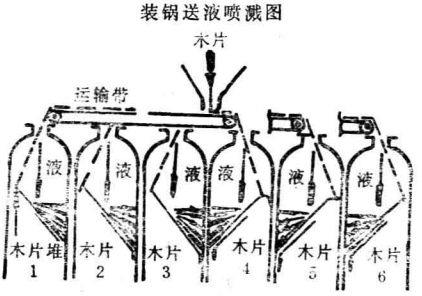


图 1-1　液体溅射的影响

3．使用不同种材料所造成的问题

有时蒸煮器有部分部件使用不同材料（如滤网使用不锈钢），这时会造成电偶腐蚀。靠近不锈钢的碳钢部分腐蚀最严重，因此应尽量避免在同一设备上使用不同材料，如上述情况不可避免，则应将靠近不锈钢 15 cm之内的碳钢加厚，增加其腐蚀余量，从而延长使用寿命。

五、腐蚀防护方法

目前碱法蒸煮器的腐蚀防护方法主要有以下几种：

1．适当增加腐蚀余量

碱法蒸煮器的腐蚀速度一般只有 0.1～0.3mm/a 左右，且多数属均匀腐蚀。在这种情况下，适当增加腐蚀余量就可以使设备的使用寿命提高很多。特别在某些腐蚀较快的区域，如受磨损腐

3. 热喷涂

蒸煮器所处环境复杂，温度很高，受浆料的摩擦作用较强，所以一般不宜使用有机涂层保护。

近年来热喷涂技术发展很快，可以用热喷涂方法在碳钢蒸煮器内壁喷涂不锈钢防护层，这种方法的缺点是造价较高。对已投入使用的蒸煮器要在其内部施工，比较复杂，费时费力。

4. 牺牲阳极的阴极保护

牺牲阳极保护法简便易行，只需在蒸煮器内以适当密度布置电位更负的金属或合金作阳极可对蒸煮器进行保护，一次性投资较少。但如牺牲阳极腐蚀过快，则需经常更换，使维护费用增大。

5. 使用添加剂

制浆造纸中的介质成分非常复杂，在这种环境中要找到经济有效的蒸煮器缓蚀剂是一项非常困难的工作。国外有些硫酸盐制浆厂采用在蒸煮中添加硫或多硫化物的方法使锅壁化学钝化，取得良好效果。但用这种方法如果掌握不好会使锅壁的腐蚀加剧。

第二节　中性亚硫酸铵法蒸煮设备

在国内中性亚硫酸盐法制浆主要用于中小纸厂生产草浆纸板，由于通常都使用铵基盐，所以称为“亚铵法制浆”。亚铵法制浆使用氨类化合物，不添加 Na^+ 等污染物，因此其制浆废液可作为肥料用于灌溉农田，解决了制浆污染问题。但亚铵法制浆对蒸煮器的腐蚀比硫酸盐法制浆严重得多，在一定程度上阻碍了它的推广和应用。

一、设备所处介质和环境

亚铵法蒸煮液的主要化学成分为 $(NH_4)_2SO_3$ 和 $(NH_4)_2SO_4$。后者为前者的氧化物。此外蒸煮时还添加某些 pH 缓冲剂，如氨水或碳酸铵、尿素等氨类化合物。有时药液中也会含有少量硫代

的效果。

图 1-2 和图 1-3 分别为碳钢在硫酸盐法蒸煮液中和在碱性亚硫酸盐法蒸煮液中的阳极极化曲线，两条极化曲线都有明显的钝化特征，说明可以应用阳极保护法。

在立锅内悬挂钢管作为阴极，以蒸煮液作为电解质，在蒸煮开始几分钟后通入大电流（1000～5000A），致钝时间只有几分钟。从图中看维钝电流 $i_{维}$ 很小（几乎为零），说明进行阳极保护后碳钢的腐蚀率很低。表 1-1 为国外纸厂使用阳极保护前后硫酸盐法蒸煮立锅的腐蚀速度对比。

表 1-1　　阳极保护前后硫酸盐法蒸煮立锅的腐蚀速度对比（单位mm/a）

蒸煮锅№	6	7	10	12	13	13
观察时间(a)	11.5	10.5	10.6	7.6	6.6	1.66
有无保护	无	无	无	无	无	阳极保护
第一段	0.75692	0.65024	0.78232	0.42672	0.60198	无损失
第二段	1.34112	1.5367	1.25476	1.0033	1.18872	0.0381
第三段	0.77978	0.9398	1.02616	0.97028	1.1557	0.14478
锥底	1.4351	1.56718	1.79324	1.60782	1.85928	0.27178

硫酸盐法连续蒸煮器也可应用阳极保护法，并已有成功的范例，对用不锈钢制造或不锈钢衬里的连续蒸煮器和立锅进行阳极保护可防止其发生应力腐蚀破裂。

蒸球不能使用阳极保护，原因是蒸球在蒸煮过程中不断旋转，蒸球内壁转到上边时会脱离浆液进入气相区，这时由于没有电解质存在，已钝化的球壁因失去维钝电流而发生活化。当球壁转入下边液相区后又需重新通大电流致钝，如此在气-液相区循环往复，球壁就不断的致钝-活化-致钝……，这就相当于对球壁进行间断的脉冲电解，会使蒸球的腐蚀急剧加速。

3. 热喷涂

蒸煮器所处环境复杂，温度很高，受浆料的摩擦作用较强，所以一般不宜使用有机涂层保护。

近年来热喷涂技术发展很快，可以用热喷涂方法在碳钢蒸煮器内壁喷涂不锈钢防护层，这种方法的缺点是造价较高。对已投入使用的蒸煮器要在其内部施工，比较复杂，费时费力。

4. 牺牲阳极的阴极保护

牺牲阳极保护法简便易行，只需在蒸煮器内以适当密度布置电位更负的金属或合金作阳极可对蒸煮器进行保护，一次性投资较少。但如牺牲阳极腐蚀过快，则需经常更换，使维护费用增大。

5. 使用添加剂

制浆造纸中的介质成分非常复杂，在这种环境中要找到经济有效的蒸煮器缓蚀剂是一项非常困难的工作。国外有些硫酸盐制浆厂采用在蒸煮中添加硫或多硫化物的方法使锅壁化学钝化，取得良好效果。但用这种方法如果掌握不好会使锅壁的腐蚀加剧。

第二节　中性亚硫酸铵法蒸煮设备

在国内中性亚硫酸盐法制浆主要用于中小纸厂生产草浆纸板，由于通常都使用铵基盐，所以称为“亚铵法制浆”。亚铵法制浆使用氨类化合物，不添加 Na^+ 等污染物，因此其制浆废液可作为肥料用于灌溉农田，解决了制浆污染问题。但亚铵法制浆对蒸煮器的腐蚀比硫酸盐法制浆严重得多，在一定程度上阻碍了它的推广和应用。

一、设备所处介质和环境

亚铵法蒸煮液的主要化学成分为 $(NH_4)_2SO_3$ 和 $(NH_4)_2SO_4$。后者为前者的氧化物。此外蒸煮时还添加某些 pH 缓冲剂，如氨水或碳酸铵、尿素等氨类化合物。有时药液中也会含有少量硫代

硫酸盐、硫化物等杂质。由于使用的化学药品均呈弱碱性，所以蒸煮液的 pH 值只有 8.5～9.5。在蒸煮开始时 pH 值为9左右，蒸煮结束时降为 7 左右。亚铵法制浆蒸煮最高温度约为 160～170℃。

二、材料与腐蚀状况

亚铵法纸厂一般规模较小，大多数纸厂的蒸煮设备是蒸球，近年来选用中小型连续蒸煮器的亚铵法纸厂在逐步增加。

不同纸厂用碳钢蒸球在亚铵蒸煮过程中的腐蚀速度差别非常大。腐蚀严重的达 2mm/a 以上，腐蚀较轻的只有 0.3mm/a 左右，其差距与蒸煮工艺条件的控制和所采取的防腐蚀措施有关。亚铵法蒸球内壁基本为均匀腐蚀，但受浆料摩擦作用严重的部位腐蚀较快。

亚铵法蒸煮使用的连续蒸煮器一般用不锈钢材料制造，或用不锈钢衬里。因此腐蚀问题不严重，但有些受磨损腐蚀的部位和部件（如进料器、出料口）的腐蚀也较快。

三、亚铵法蒸煮液的腐蚀性

亚铵法蒸煮液的腐蚀性部分来自药液中含有的少量硫代硫酸盐、硫、硫化物和多硫化物等杂质，但影响腐蚀性的主要因素是蒸煮液的 pH 值。图 1-4 为碳钢在不同 pH 值的亚铵溶液中腐蚀速度曲线。从图中看到，随溶液 pH 值的降低，碳钢的腐蚀速度增加，特别在 pH 值 7 左右，即从弱碱→弱酸的转变过程中，腐蚀速度的上升最快。在碱法蒸煮中，尽管 pH 值也从高向低转变，但它始终在碱性范围内，因此 pH 值不是控制腐蚀的主要因素。在亚铵法蒸煮的后期，pH 值在中性左右这时它的变化对腐蚀的影响特别大。如果蒸煮液变为酸性，首先使碳钢表面难以生成和保存对基体有保护性的表面膜，其次又增加了 H^+的去极化作用，这样就使碳钢的腐蚀速度迅速增加。

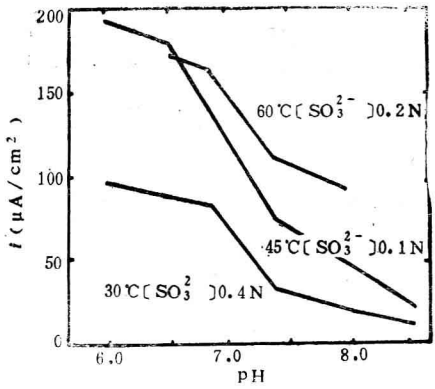


图 1-4　碳钢在不同pH值的亚铵溶液中的腐蚀速度

需要指出，含氨物质对铜的腐蚀性非常强，因为氨水可以和铜反应生成铜氨络离子，所以在亚铵法制浆系统中应避免使用铜制零部件。

四、亚铵法蒸球的腐蚀防护措施

控制亚铵法蒸球腐蚀的措施主要有以下几点：

1. 严格控制蒸煮液，特别是蒸煮终点的 pH 值

在亚铵法蒸煮中，如能控制蒸煮终点的 pH 值在 7.5 以上，将会大大降低蒸球的腐蚀速度。但如果使用 NaOH 等强碱调节 pH 值，又会使亚铵法制浆失去其低污染的优点。因此只能使用氨水、碳酸铵、尿素等铵碱盐来调节 pH 值，而这些氨类化合物在蒸煮的高温下都会挥发出氨气。如果蒸煮过程中蒸球的盖、阀等处密封不严，就会使氨气不断挥发跑出，使蒸煮液的 pH 值迅速下降。因此要控制蒸煮终点的 pH 值，除必须添加足够量的缓冲剂调节 pH 值外，更重要的是使蒸球保持良好的密封性。

2. 在蒸球内布置防滑钉

碳钢在亚铵蒸煮液中的腐蚀产物有两种。在较低温度下腐蚀产物为硫化亚铁（FeS）沉淀。从电子显微镜照片分析，这种沉

淀的结构疏松多孔，对碳钢基体无保护作用，当温度升到150℃以上，腐蚀产物变为亚硫酸亚铁铵〔$(NH_4)_2Fe(SO_3)_2\cdot H_2O$〕，这种难溶盐在碳钢表面形成完整的结晶层，这种表面膜阻碍腐蚀进程，从而减缓碳钢的腐蚀。在亚铵蒸煮过程中，最高温度达160℃以上，在蒸球表面能够形成这种保护层，但在蒸球转动时，浆料的摩擦作用会使蒸球内壁难以形成和保持这种保护层。如果在蒸球内壁，以适当密度布置防滑钉，就可阻滞浆料对球壁的摩擦，保持蒸球内壁的保护膜完好，从而有效地降低蒸球的腐蚀速度。在纸厂进行的现场试验表明，如能控制好蒸煮液的pH值，加之

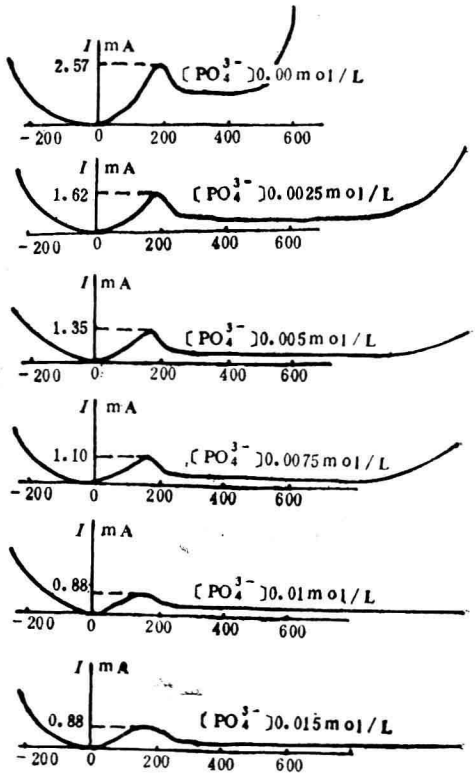


图 1-5　不同PO_4^{3-}含量的亚硫酸铵溶液中碳钢电极极化曲线

合理布置防滑钉，可使蒸球的腐蚀速度降至 0.2mm/a 以下。

3. 使用缓蚀剂

亚铵法蒸煮中必须添加缓冲剂调节 pH 值，目前使用的氨水等缓冲剂只有调节 pH 值的作用，而无缓蚀作用。近来一些研究表明，添加磷酸铵〔$(NH_4)_3PO_4$〕既可调节 pH 值，磷酸根又有明显的缓蚀作用。

由加磷酸铵后亚硫酸铵溶液中碳钢电极的阳极极化曲线（图 1-5）可知，随着磷酸铵用量的增加，碳钢电板的阳极溶出峰不断降低，维钝电流不断减小，钝化区间也不断拓宽而对极化曲线的阴极极化部分却无明显影响。这说明磷酸铵在亚硫酸铵溶液中，对碳钢是一种阳极钝化型缓蚀剂。磷酸铵的用量应掌握适当，用量太大时，沉淀膜加厚而表面趋于疏松，易于剥落；如用量太小，又不能形成完整的保护性沉淀膜。从降低成本和取得较好的缓蚀效果考虑，以采用 $(NH_4)_3PO_4$ 0.008mol/L 左右浓度为宜。

除上述几种方法外，还可使用牺牲阳极阴极保护、蒸煮器内壁喷涂不锈钢等防腐蚀方法。

第三节　酸性亚硫酸盐法蒸煮设备

一、蒸煮液的成分及腐蚀性

酸性亚硫酸盐法（包括亚硫酸氢盐法）制浆蒸煮液的化学成分与碱性和中性亚硫酸盐法蒸煮液的不同处，在于其中不但含有盐类，还含有过量亚硫酸，即溶解的 SO_2，因此蒸煮液呈酸性。酸性亚硫酸盐法蒸煮液的 pH 值在蒸煮开始时为 2 左右，终点为 1 左右。亚硫酸氢盐法蒸煮液在蒸煮开始时 pH 值为 6 左右，终点时为 2 左右。碳钢材料在这样的环境中会很快被腐蚀，因此蒸煮器必须使用耐酸不锈钢材料或是在碳钢基体表面设置耐酸保护层。在此遇到的问题不是怎样减缓碳钢材料的腐蚀，而是怎样选

择耐酸材料。由于蒸球的形状，不利于在其内壁设置耐酸层，所以酸性蒸煮器都使用立式蒸煮锅或连续蒸煮器。

二、耐酸材料的选择、设置和维护

旧式的酸性蒸煮所用立式蒸煮锅都是采用碳钢板内衬双层耐酸瓷砖。后来，改用经合成树脂预浸的瓷砖代替面砖，并以合成树脂勾缝防腐。

当采用耐酸砖衬里时，应先将锅皮除锈，打光，再涂以稀胶泥，待稀胶泥干后，由下而上进行搪砖。搪砖后再自上而下地用合成树脂勾缝，然后维持锅内温度在25～30℃，缓慢干燥。继而加入药液进行空煮。空煮时温度和压力均须缓慢上升，以免砖层破裂，并促使耐酸胶泥固化。耐酸胶泥可用耐酸灰与水玻璃调制。使用含氧化铝耐酸灰时，空煮后还需经多次加料慢煮，待耐酸胶泥充分固化，才能进行正常蒸煮。如使用含氟硅化钠的耐酸灰时，由于它有自固性，经约10min慢煮后，即可转入正常生产。

新式蒸煮立锅则采用内衬不锈钢板作为耐酸层。不锈钢一般选用316或316L。如果蒸煮液中的氯离子含量较大(如一些沿海纸厂的蒸煮液中的Cl^-含量大于100ppm)，则可能引起不锈钢的点蚀和应力腐蚀破裂，这时使用钼含量较大的不锈钢（如317)效果较好。

采用耐酸不锈钢衬里时，应先将衬里钢板按锅皮被覆盖部位的几何形状压制成型。然后用焊接方法焊接复合，经X射线仪检查和水压试验合格后，还要对内壁进行钝化处理，才可投入使用。

必须注意，奥氏体不锈钢在非氧化性的酸性介质中，其钝化膜极易破坏。如果不锈钢表面长期覆盖沉淀物，其钝化膜将变黑腐蚀。此外，蒸煮浆料越软，最高压力越高，则钝化膜也越容易被破坏。

复合壁钝化膜的保护是十分重要的。常用的保养方法是：

(1) 做好计划，防止放锅后长时间的待料，待煮。

(2) 停机少于 24h，应打开锅盖；多于 24h，应向锅内注满清水。

(3) 大放汽后不能长期闷锅，不能往锅内注水。

(4) 放锅后用温水将内壁洗净，上球部要用高压喷水管冲刷 5～8min。

(5) 放锅前锅内残总酸应高于 0.2%，SO_3 应不大于 0.15%，氯化物应不大于 100mg/L。

(6) 吊装、安装时不可碰伤复合层。

复合壁的维修要点如下：发现微小成片点蚀，要认真用布轮抛光，涂上酸洗膏，稍停片刻后用水洗净擦干，再涂上钝化膏钝化 1.5～2.0h，然后用清水洗净。

酸洗膏配方：盐酸 40mL，硝酸 150mL，水 300mL，滑石粉 500 g，淀粉 150 g。

钝化膏配方：硝酸 150mL，水 350mL，重铬酸钾 20 g，滑石粉 600 g，淀粉 200 g。

近来，国外一些酸法制浆厂甚至完全采用耐酸不锈钢制做锅体，其优点是：使用寿命长，维修费用低，与耐酸瓷砖衬里相比，能承受快速升、降压力的冲击，没有塌砖危险，还能节约衬里材料所占空间。但因投资较大，国内尚未采用。

第四节　机械制浆设备

机械制浆有机械磨木浆和木片磨木浆。

一、设备的环境条件

机械制浆尽管有时使用一些化学制浆使用的药品，但通常不会产生对金属有较强腐蚀性的环境条件。

如果在磨木过程中不加化学药品，浆水溶液中将含有从木材中溶解出的有机物，这类有机物通常是酸性的，如：脂肪酸、树

脂酸，因此磨木白液的 pH 值在 4～6 的范围内。白液中也含有少量溶解的无机物，如氯离子和硫酸根离子，这些离子的浓度一般为 2～20ppm，但如果木材接触过海水，则上述离子的浓度为 100ppm 左右。

磨木过程中的温度，冷磨为 40～60℃，热磨为 60～90℃，预热木片磨木浆的最高温度约为 135℃，在局部的加热加压精磨区，温度可达 160℃。

二、设备材料的腐蚀状况

老式磨木机使用硅酸盐材料制成磨石，腐蚀问题不大。

木片磨木机的钢制精磨盘的损耗是这一工段的主要腐蚀问题。在精磨区内，木片的磨损作用，高温以及水的局部沸腾都会迅速侵蚀精磨盘。磨盘的腐蚀问题既有腐蚀性介质（有机酸等）引起的均匀腐蚀，又有蒸汽和水的局部冲击引起的缝隙腐蚀。

三、腐蚀防护方法

磨盘在选材上必须考虑耐磨和耐腐蚀两方面。在普通碳钢基体表面使用喷涂耐磨耐腐蚀合金层的办法制造磨盘，比整体都用合金钢更经济。对于已磨损的磨盘可用喷涂的方法加以修复。

有些纸厂在精磨机中加亚硫酸钠，这样可以提高浆的白度，还可以除去溶解的氧气、提高浆液的 pH 值，从而减轻磨盘的腐蚀，延长使用寿命。也可加碳酸钠来提高 pH 值，以减轻磨盘的腐蚀。

第五节　缝隙腐蚀及应力腐蚀

本章主要提到两种腐蚀形态，即缝隙腐蚀和应力腐蚀。缝隙腐蚀在蒸煮器的孔盖边缘最容易形成，通过对河南、陕西等地蒸球爆炸的实际分析，主要是球口处的缝隙腐蚀所致。另外，浆料

的沉积也能形成缝隙，因此蒸煮器壁上滞留的浆料，为缝隙腐蚀创造了外部条件，使滞留浆料的器壁处快速腐蚀。应力腐蚀发生时必须有外力作用，而蒸煮器是压力容器，加之酸法蒸煮器是用不锈钢制造，因此，蒸煮器的应力腐蚀时有发生。为了使读者对这两种腐蚀形态有更深的了解，为此对它们的腐蚀特点及腐蚀机理进行阐述。

一、缝隙腐蚀

1. 缝隙腐蚀的概念

金属部件在介质中，由于金属与金属或金属与非金属之间形成特别小的缝隙，使缝隙内介质处于滞流状态，引起缝内金属的加速腐蚀，这种局部腐蚀称为缝隙腐蚀。

许多金属构件，由于设计上的不合理或由于加工过程等关系都会造成缝隙。诸如法兰连接面、螺母压紧面、焊缝气孔、锈层等等，它们与金属的接触面上无形中形成了缝隙。又如砂泥、积垢、杂屑等沉积在金属表面上，无形中亦形成了缝隙，如图 1-6 所示。



图 1-6　缝隙腐蚀示意图

引起腐蚀的缝隙并非是用一般肉眼可以明辨的缝隙，而是指能使缝内介质停滞的特小缝隙。宽度一般是在 0.025～0.1mm 的范围。宽度大于 0.1mm 的缝隙，缝内介质不至于形成滞流，也就不会形成此种腐蚀。如纸质垫圈或石棉垫圈，它们和法兰端面的接触面就会形成这样的特小隙缝，是发生隙缝腐蚀的理想场所。正因为金属表面已存在这么一个特殊的几何空间，缝内介质处于滞流状态，所以，使得参加腐蚀反应的物质难以向内补充。缝内的腐蚀产物又难以扩散出去，于是造成缝内介质随着腐蚀的不断

进行，在组成、浓度、pH 值等方面愈来愈和整体介质产生很大的差异，结果便导致缝内金属表面的加速腐蚀，缝外的金属表面则腐蚀减轻。

几乎所有的金属和合金，如从正电性的银或金到负电性的铝或钛，从普通的不锈钢到特种不锈钢，都会产生缝隙腐蚀。但它们对腐蚀的敏感性有所不同，具有自钝化特性的金属和合金的敏感性较高，不具有自钝化能力的金属和合金，如碳钢等则敏感性较低。自钝化能力愈强的合金则敏感性愈高。例如 0Cr18Ni 18 Mo3 这种奥氏体不锈钢，是一种能耐多种苛刻介质腐蚀的优良合金，但亦会产生缝隙腐蚀。

几乎所有的介质，包括中性、接近中性的以及酸性的介质都会引起缝隙腐蚀，但其中又以充气的含活性阴离子的中性介质最易发生。

由此可见，缝隙腐蚀是一种比孔蚀更为普遍的局部腐蚀，遭受腐蚀的金属，在缝内呈现深浅不一的蚀坑或深孔。缝口常有腐蚀产物覆盖，即形成闭塞电池。

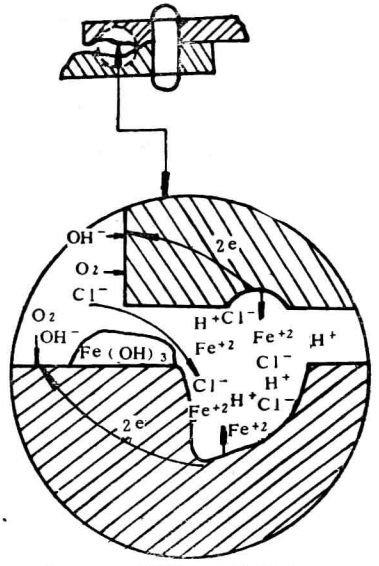


图 1-7　碳钢在中性海水中缝隙腐蚀示意图

2．缝隙腐蚀的机理

关于缝隙腐蚀的机理，过去都用氧浓差电池的模型来解释。随着电化学测试技术的发展，特别是通过人工模拟缝隙的试验发现，随着腐蚀进行缝内介质发生很大的变化。许多腐蚀现象难以用氧浓差电池作用作出圆满的解释。因此近期的研究者以闭塞电池模型来阐述。

图 1-7 表示碳钢在中性海水中发生的缝隙腐蚀过程。

腐蚀刚开始，氧去极化腐蚀在缝隙内、外均匀进行。因滞流关系氧只能以扩散方式向缝内传递，使缝内的氧消耗后难以得到补充，氧还原反应很快便终止。而缝外的氧随时可以得到补充，所以，氧还原反应继续进行。缝内、外构成了宏观的氧浓差电池，缝内是阳极，在电位差推动下发生 $Fe \longrightarrow Fe^{+2}+2e$ 的溶解反应。由于电池具有大阴极-小阳极的面积比，腐蚀电流较大。缝外是阴极，发生 $\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e \longrightarrow 2OH^-$ 反应，阴极受到一定的保护。阴、阳极分离，二次腐蚀产物在缝口形成，逐步发展为闭塞电池。闭塞电池的形成标志着腐蚀进入了发展阶段。此时缝内金属阳离子便难以扩散、迁移出外，随着 Fe^{+3}、Fe^{+2} 的积累缝内造成正电荷过剩，促进缝外 Cl^- 迁移入内以保持电荷平衡。金属氯化物的水解使缝内介质酸化，pH 可下降至 3 左右，因此，加速了阳极的溶解。阳极的加速溶解又引起更多的 Cl^- 迁入，氯化物的浓度又增加。氯化物的水解又使介质更酸化……，这样，便形成一个自催化过程，使缝内金属的溶解加速进行下去。

综上所述，氧浓差电池的形成，对腐蚀的开始起促进作用，但蚀坑的深化和扩展是从形成闭塞电池开始的。所以酸化自催化作用是造成腐蚀加速进行的根本原因。换言之，光有氧浓差作用而没有自催化作用，不致于构成严重的缝隙腐蚀。

不锈钢对缝隙腐蚀的敏感性比碳钢要高，它在海水中更容易引起缝隙腐蚀。腐蚀机理与碳钢大同小异。以1Cr 13 不锈钢为例，设在钢的表面由于各种原因存在特小的缝隙，经研究，其缝隙腐蚀主要由下述几个步骤组成：

(1) 开始时，只有微小的阴极电流从缝内流出。但整个金属表面（包括缝隙内、外)仍处于等电位状态，即仍处于钝化状态。

(2) 经过一段时间，缝内、外氧浓差增加，缝内金属的电位比缝外的电位变负，使缝内阳极溶解速度增加，结果引起 Fe^{+2}、

Cr^{+3} 的浓度增加，Cl^- 往缝内迁移。

(3) 氯化物水解引起缝内介质的 pH 值下降，电池的腐蚀电流也不断增加。

(4) 当缝内金属的致钝电位由于 pH 值下降而上升时，腐蚀进入了发展阶段。此时缝内金属处于活化态，缝外金属处于钝化态，两者构成大阴极-小阳极面积比的电偶电池。电池电位差高达 600mV，这种高电位差最后导致缝内金属表面产生严重腐蚀。

3. 缝隙腐蚀的控制

在设备、部件的选材上，采用高钼铬镍不锈钢可以耐缝隙腐蚀。耐蚀性优良的有哈氏合金 C-276 (00Cr 16Ni 57Mo 16Fe 6 W，超低 Si)、Cr 28Mo 4 和 Cr 30 Mo 3 等。但发展耐缝隙腐蚀合金比耐孔蚀的合金难度大，而且成本太高。

在设备、部件的结构设计上，应尽量避免形成缝隙和形成积液的死角区。因此，采用对焊比采用铆接或螺栓连接的方法好。

若在结构设计上不可能采用无缝隙方案，亦要使结构能够妥善排流，以便在出现沉积物时能及时清除。也可采用缝隙固体填充料把缝隙填实，例如对于在海水介质中使用的不锈钢设备，可采用铅锡合金作填充料。同时它还可以起牺牲阳极的作用。

垫圈不宜采用石棉、纸质等吸湿性材料，如用聚四氟乙烯则较为理想。

也可采用电化学保护方法，如采用阳极保护法，将保护电位控制在低于 φb 和高于 φp 电位区间内较合适。

二、应力腐蚀

1. 应力腐蚀破裂的概念

应力腐蚀破裂是指金属材料在固定拉应力的特定介质的共同作用下所引起的破裂。简称应力腐蚀。英语缩写是 SCC，如图 1-8 所示。

工程上常用的金属材料，如不锈钢、铜合金、碳钢和高强度

钢等。在特定介质中都有可能产生应力腐蚀，并且按照腐蚀条件的苛刻程度，材料可以在几分钟或几年内破裂。在腐蚀过程中，材料先出现微裂纹然后再扩展为宏观裂纹。微裂纹一旦形成，其扩展速度比其他类型局部腐蚀的快得多。例如碳钢在海水中的应力腐蚀速度是孔蚀速度的10^6倍，而且材料在破裂前没有明显的预兆，所以SCC是所有腐蚀类型中破坏性和危害性最大的一种腐蚀。

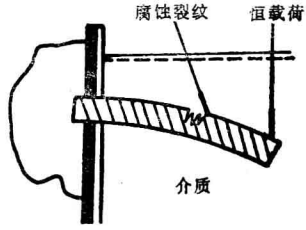


图 1-8　应力腐蚀示意图

2．腐蚀的条件和特征

造成材料产生应力腐蚀的应力是指作用在材料上的固定拉伸应力（张应力）。这种应力的来源，可以是金属材料的冶炼制造过程或构件装配过程中的残余内应力，也可以是设备、构件在使用过程中所承受的各种应力。实验证明，只有拉应力才能引起应力腐蚀，而压应力（轧制、喷丸、锤敲等工艺对金属表面层所施加的力）不单不会产生SCC，反而会减轻或阻止SCC。材料受到交变循环应力作用下所引起的破坏，称为**腐蚀疲劳**，属于另一种局部腐蚀。

构成一定材料发生应力腐蚀的介质是特定的介质，不是任意的介质，即构成一个应力腐蚀的体系要求一定的材料与一定的介质的互相组合，常见的一些材料与介质的组合见表1-2。

奥氏体不锈钢与氯化物溶液，在固定拉应力下容易产生应力腐蚀，在含氨的蒸汽中则不会产生。但黄铜在含氨蒸汽中则容易产生应力腐蚀，在氯化物溶液中则不致于发生。

应力腐蚀破裂这个名词表达了这类腐蚀的含义，即应力和腐蚀介质的共同作用是引起腐蚀的条件，破裂则是腐蚀发展的结果。但应力和腐蚀介质的关系不是加和的关系，而是互相配合对腐蚀

表 1-2　　产生应力腐蚀的材料与介质的组合①

金属或合金	腐蚀介质
软　　钢	氢氧化钠，硝酸盐溶液，（硅酸钠＋硝酸钙）溶液
碳钢和低合金钢	42%$MgCl_2$溶液，氢氰酸
高铬钢	NaClO溶液，海水，H_2S水溶液
奥氏体不锈钢	氯化物溶液，高温高压蒸馏水
铜和铜合金	氨蒸汽，汞盐溶液，含SO_2大气
镍和镍合金	NaOH水溶液
蒙乃尔	氢氟酸，氟硅酸溶液
铝合金	熔融NaCl，NaCl溶液，海水，水蒸汽，含SO_2大气
铅	$Pb(AC)_2$溶液
镁	海洋大气，蒸馏水，KCl-K_2CrO_4溶液

① J. A. Von F raunh ofer: Concice Corrosion Science P.47, PORTCU LLIS PRESS LTD (1974)

起促进的作用。换言之，没有应力的配合，单纯有腐蚀介质，或没有介质，单纯有应力作用都不会导致材料的破裂。

金属（或合金）发生应力腐蚀时，仅在局部地区出现从表及里的腐蚀裂纹。裂纹因受许多因素的综合作用而呈现不同的形式。在金相显微镜的观察下，显微裂纹的形式主要有穿晶、晶界和混合型三种。穿晶型裂纹穿越晶粒而伸延，晶界型裂纹沿晶界而伸延，混合型裂纹既有穿越晶粒又有沿着晶界而发展的，不论表现形式如何，裂纹的共同特点是在主干裂纹延伸的同时，还有若干分支同时发展，裂纹出在与最大拉应力垂直的平面上。裂纹愈深则愈窄，有时深度比宽度大几个数量级。

裂纹的形式，既与合金的组成和组织结构有关，又与介质的性质和应力的大小、方向有关。软钢、铜合金、镍合金的裂纹多半呈晶界型，奥氏体不锈钢、镁合金多半呈穿晶型。钛合金则多半呈混合型。有时，随着介质的某些性质改变，裂纹形式亦发生转变。Cu-Zn 合金在铵盐溶液中，pH 值由 7 增加至 11 时，裂纹从晶界型转变为穿晶型。

合金的 SCC 发展到严重阶段，便从断面裂开，破裂断口呈现出脆性断裂的特征。如不锈钢的断口通常表现有宏观的条痕，如果用扫描电镜观察，断口呈河川状，即使塑性最好的不锈钢，断口亦没有任何塑性变形的特征，这和不锈钢只在单纯的固定拉应力作用下的断口不同，一般的韧性断口，在电镜观察下呈现蜂窝状。因此 SCC 的破裂速度在0.001～0.3cm/h。这个速度远远大于没有应力（单纯腐蚀）下的破坏速度，但又小于单纯应力下的断裂速度。

3．影响应力腐蚀的因素

金属的应力腐蚀受各方面因素的影响。内因包括金属的组成、组织结构，外因包括介质的种类、浓度和温度等，主要的影响因素如下：

（1）应力　发生腐蚀的应力虽然来自材料的加工和使用过程，但实验室可通过外加应力的办法对各种材料的耐蚀性能加以评定。

金属的 SCC 是脆性断裂过程，裂纹在拉应力和介质的综合作用下扩展。图 1-9 表明，在外加拉应力小时，曲线与时间轴近于平行，说明应力对破裂时间影响不大，在外加应力大时，材料的破裂时间缩短。图中的K值表示材料到达破裂时所需的最小应力值，可称为临界应力，不同材料的K值不同，评定的标准亦不同。

合金到达破裂的时间对应力腐蚀的研究有很大的参考价值。由于破裂主要发生在试件受拉应力的后期阶段，起初裂纹扩展速度比较恒定，如图 1-10 所示。但随裂纹的扩展，试件截面缩小，单位面积上承受的力增加，因而裂纹扩展速度随裂纹深度的增加而增加，当到达 F 点时，材料截面缩小到其所受的力等于或大于合金的极限强度时，合金迅速发生了机械断裂。

（2）金属及冶金　纯度极高的金属，虽然也发现有产生应力腐蚀的现象，但以二元和多元合金的敏感性较高。图 1-11 表示

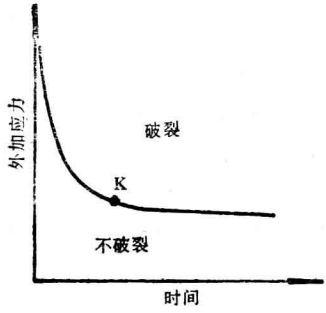


图 1-9 外加应力与破裂时间的关系

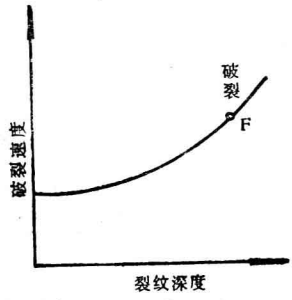


图 1-10 破裂速度与裂纹深度的关系

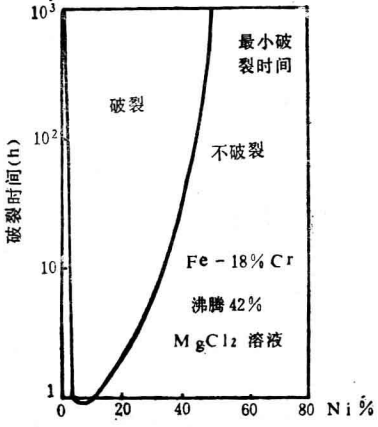


图 1-11 铬铁矿中镍含量对破裂时间的影响

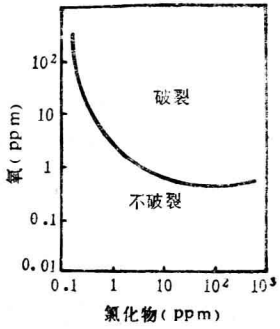


图 1-12 氧、氯化物含量对不锈钢SCC的影响

1Cr 18 不锈钢中随着 Ni 含量的增高，钢的抗应力腐蚀性能亦获得提高；若 Ni 含量下降，则抗蚀性能下降。中碳钢的敏感性通常随碳含量的增加而提高，以碳含量为0.12%时最敏感。进一步增加碳含量，敏感性反而下降，不锈钢中，加入适量的 Ni、Al、Si 有利于提高钢的抗应力腐蚀性能。对钛合金，降低它的含氧量

和含铝量，同时加入适量的 Nb、Ta、V，亦有利于提高钢的抗应力腐蚀性能。同一成分的合金，通过不同的加工方法处理，获得不同的组织结构，对应力腐蚀的敏感性可以产生很大的差别。有关冶金因素对 SCC 的影响比较复杂，两者之间的内在联系尚未明了。

(3) 介质　介质对腐蚀的影响相当复杂，而且对不同腐蚀体系的影响都不相同。图 1-12 说明，奥氏体不锈钢在中性氯化物溶液中，只有当含氧量超过 1ppm 时才会发生 SCC，低于1ppm时不会产生。

不同金属在一定介质中，引起 SCC 所需的温度并不相同。镁合金通常在室温下便产生 SCC，软钢一般要在介质的沸腾温度下才破裂，但大多数金属都是在低于 100℃的温度下产生 SCC的。不过金属在破裂前都有一个最低的温度，这个温度可称为破裂临界温度。高于此值时材料才破裂，低于此值，材料不会破裂。图 1-13 表示软钢在氢氧化钠溶液中，破裂临界温度与介质的浓度关系。

4．应力腐蚀破裂的机理

金属材料在一定条件下为什么会产生应力腐蚀破裂？目前约有 8 种理论来解释。由于导致材料破裂的因素异常复杂，至今仍未有统一的见解。

研究金属发生应力腐蚀破裂的过程时发现，当向腐蚀体系施加阳极电流时，裂纹加速扩展；施加阴极电流时，裂纹扩展受到抑制甚至停止扩展。这些现象表明，对大多数体系来说，引起破裂的原因与电化学过程密切相关。因此可以把应力腐蚀破裂看成电化学腐蚀和应力的机械破坏互相促进的结果。

即使钝度极高的金属，在金属组织结构上难免没有缺陷，就算自钝化能力很强的合金，它的钝化膜亦总会存在不连续的薄弱点。换言之，材料的表面总会存在电化学的不均匀性，金属表面的缺陷部位或薄弱点由于电位比其他部位低，是个活性点，为应

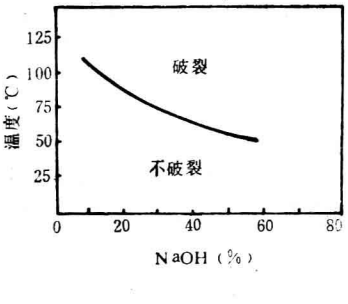


图 1-13　温度、NaOH浓度对软钢SCC的影响

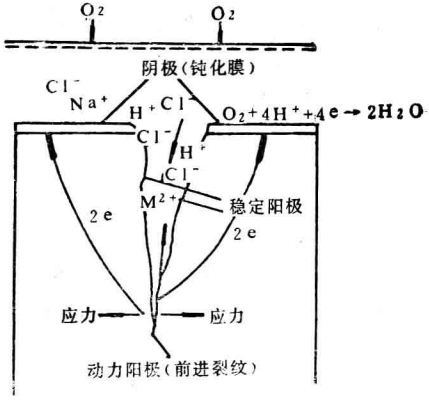


图 1-14　钝化合金的SCC机理示意图

力腐蚀提供了裂纹源。如果材料表面已经有划痕，小孔或缝隙存在，它们就是现成的裂纹源。

材料表面的裂纹源，在特定介质（含活性阴离子，尤其是氯离子）和拉应力的联合作用下，有可能产生塑性变形而出现滑移阶梯，若滑移阶梯足够大便把表面膜拉破，新露的基底金属表面相对于钝化表面的电位变负，形成了一个面积特小的阳极。以较大的腐蚀电流密度迅速溶解成为蚀坑。腐蚀电子流流向蚀坑外，即流向阴极，在阴极上发生 $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2$ 或 $O_2 + 4H^+ + 4e \longrightarrow 2H_2O$ 的反应。蚀坑沿着滑移线与拉力成垂直的方向发展为微观裂纹。从裂纹源至形成蚀坑需经一定的时间，即有个孕育期，但人工预制裂纹的试样，则孕育期很短。

微观裂纹形成后，裂纹尖端起着应力“升高器”的作用，使应力高度集中，应力的集中使尖端及邻近区域迅速变形屈服，于是又再使滑移阶梯出现。滑移阶梯的再现使尖端的表面膜又一次被拉破，尖端又一次加速溶解，这些步骤连续交替进行，裂纹便不断向深处扩展，最后便导致金属断面的破裂。

由上述过程可以看到，裂纹尖端微区具有动力阳极的特征，

这就是为什么微观裂纹一旦形成就加快扩展的原因。裂纹两侧的金属表面在裂纹扩展过程亦有溶解，但破坏了的表面膜仍有一定的修复能力，溶解速度比尖端慢得多。试验表明，尖端微区的溶解速度是两侧稳定阳极区的 10^4 倍。图 1-14 即为上述过程的示意。

用电化学腐蚀为主的观点，虽然可以说明应力腐蚀的许多特征，但对某些现象仍然未能作出满意的解释，例如金属或合金在气体介质、液态金属或熔融盐溶液中的应力腐蚀过程等。因此许多研究者又提出吸附理论、氢脆理论或断裂力学理论等，力图阐明应力腐蚀的机理。但都有各自的局限性，未能完整地阐明全部腐蚀的规律。此地不一一评述。

5. 应力腐蚀的控制

控制 SCC 的途径，或从内因入手，合理选材；或从外因入手，控制应力，控制介质或控制电位等办法。但实际情况是千变万化的，下述某些办法可按实际情况分别或综合使用。

(1) 选用耐蚀材料　碳钢对 SCC 的敏感性低，可算是一种耐 SCC 的常用材料，例如对海水、盐水等具有明显 SCC倾向的体系中，其换热器常用碳钢制造。近年发展了多种耐 SCC 的不锈钢，主要有高纯奥氏体镍铬钢、高硅奥氏体铬镍钢、高铬铁素体钢和铁素体-奥氏体双相钢等，其中以双相钢的抗 SCC 性能最好。如用 Cr18Ni10 双相钢的弯曲试样在沸腾的 42% $MgCl_2$ 溶液中做试验，试件经 2000h 仍未破裂。而以奥氏体不锈钢试件做同样试验，仅 1h 便破裂。双相钢在高温高压水体系中的抗 SCC 性能尤其优越。同时双相钢亦具有抗孔蚀、缝隙腐蚀的性能。

(2) 控制应力　在制备或装配构件时，尽量使结构具有最小的应力集中系数，并使与介质接触的部分具有最小的残余应力。正确对构件进行热处理，使金属的组织结构状态达到设计的要求。

(3) 减弱介质的浸蚀性　镍铬不锈钢在含溶解氧的氯化物中使用，应把氧含量降低到 1ppm 以下。去除氧的方法除用机械法外还可用化学法。例如在循环体系中加入适当的肼 (N_2H_4) 或亚

硫酸盐作为除氧剂。实践表明，在含氯离子 500ppm 的水中，只需加入 150ppm 的硝酸盐和 0.5ppm 的亚硫酸钠混合物，就可以得到良好的脱氧效果。铬镍钢的 SCC 主要和氯离子对钝化膜的破坏有关。在含氯离子浓度不大的体系中，可用离子交换树脂将水处理，同时加入适量的碱式磷酸盐亦有助于防止 SCC。

采用外加电流的阴极保护法，可以防止 SCC，而且，在裂纹形成后还可使其停止扩展。

第二章　漂白系统的腐蚀与防护

纸浆漂白是制浆造纸工业中决定产品质量的重要环节。为了提高纸浆白度，制浆工作者使用了大量的漂剂，如氯气、二氧化氯、次氯酸盐、过氧化氢、氧气、臭氧和连二硫酸盐等。这些化合物单独存在或与其他漂白添加剂组合存在于制浆过程中，对设备腐蚀十分严重。据加拿大纸厂的调查，在硫酸盐法制浆造纸生产过程中，漂白设备的防腐蚀费用最大，占硫酸盐法生产防腐蚀总费用的26%，因此研究纸浆漂白过程中的设备腐蚀，并采取有效的防腐蚀措施是工业生产中的重要课题。本章主要介绍纸浆漂白系统的腐蚀和防护方法，耐腐蚀材料及其在各漂白段的应用。

第一节　漂白介质的腐蚀性

由于漂白的方法、工艺条件相差较大，因此漂白段各厂的腐蚀程度相差较大。但是无论采用什么方法漂白，漂白溶液以及漂白洗涤过程中排出的废液都带有腐蚀性，这些液体中主要包括下面几种腐蚀性成分：

(1) 氯离子 Cl^-；

(2) 酸根离子如 SO_3^{-2}、ClO_3^- 等；

(3) 氢离子 H^+；

(4) 氧化剂 Cl_2、ClO_2、O_2、H_2O_2 等。

此外，带腐蚀性的气体，例如干燥的氯气、氯化塔和二氧化氯漂白塔塔顶部的气态 Cl_2 和 ClO_2 以及制漂系统中 SO_2 气体等，

漂白过程高温度和低 pH 值都是造成设备、建筑物、管道等腐蚀的重要因素。漂白系统进行废水回收以及全封闭循环洗涤以后，由于腐蚀性物质（如Cl^-）浓度的增高给漂白系统的腐蚀带来了新的课题。高浓漂白、气态漂白也促进了设备的腐蚀恶化。

一、漂白介质的腐蚀机理

漂白介质中含有的腐蚀性成分有好几种，每种的腐蚀机理各不相同，但它们有时相互转化，相互补充，加速腐蚀。

1．氯气的腐蚀机理

氯化段，氯气与纸浆可以发生三种类型的反应：

① 加成反应

$$—R_2C=CR—+Cl_2\longrightarrow—R_2ClC—CClR_2—$$

② 取代反应

$$—RH+Cl_2\longrightarrow—RCl+HCl$$

③ 氧化反应

$$—RH+Cl_2+H_2O\longrightarrow—ROH+2HCl$$

从上面的三个反应看到，加成反应消耗的氯气不产生次氯酸盐和盐酸，此反应过程不会引起设备腐蚀的加速。但取代反应发生时，一个氯原子取代了一个纸浆的氢原子，氢原子和另一个氯原子反应生成一个盐酸分子，这不仅增加了介质的酸性，而且给介质中带来了 Cl^-，无疑取代反应的进行，增加了介质的腐蚀性。氧化反应进行时，也生成了盐酸，它可使漂液的 pH 值降低到1.6～2.4左右。

另外，氯在水溶液中电离后产生的次氯酸盐和盐酸会降低漂液的 pH 值，而次氯酸在酸性介质中氧化电极电位（标准电极电位）为 1.49V。这样就相互补充加速了电化学腐蚀。

$$Cl_2+H_2O\rightleftharpoons HOCl+HCl$$

$$HOCl+H^++2e\rightleftharpoons Cl^-+H_2O\quad E^\circ=1.49V$$

2．Cl^-、酸根离子、H^+ 的腐蚀机理

H^+ 的存在会发生析氢腐蚀。Cl^- 的存在加速了设备孔蚀和缝隙腐蚀，酸根离子起到了阴离子去极化腐蚀。孔蚀机理在后节专叙。

3. ClO_2 的腐蚀机理

在碱性介质中，ClO_2 与 OH^- 离子作用生成氯酸根和亚氯酸根

$$2ClO_2+2OH^-\longrightarrow ClO_3^-+ClO_2^-+H_2O \quad (1)$$

在 pH＞7 时，

$$ClO_2+浆\longrightarrow ClO_2^-+漂白浆 \quad (2)$$

另外，ClO_2 与纸浆反应还可生成 Cl^- 和漂白浆，这一反应没有纤维素的降解，认为这一反应与 pH 值无关。

$$ClO_2+浆\longrightarrow Cl^-+漂白浆 \quad (3)$$

反应（1）和（2）形成的亚氯酸根 ClO_2^- 和纸浆反应生成氯离子和漂白浆，这一反应在 pH＝4 时最为强烈，而当 pH＝6 时就几乎不存在。

$$ClO_2^-+浆\longrightarrow Cl^-+漂白浆 \quad (4)$$

从上面的 4 个反应看出，除 ClO_2 自身氧化性强具有较高的腐蚀性外，随着漂白浆过程的进行，不断产生 Cl^-、ClO_2^- 等，使腐蚀速度加快。换句话说，即使 ClO_2 在漂白过程完全用于与纸浆的反应，而漂白的残液中含有大量的 Cl^- 以及较强的酸性，也会使设备严重的腐蚀。

从电化学电极电位上不难看出 ClO_2 有较高的电极电位，标准态时

$ClO_2+H^++e\longrightarrow HClO_2$	$E^\circ=1.275V$
$HClO_2+2H^++2e\longrightarrow HOCl+H_2O$	$E^\circ=1.64V$
$ClO_2+e\longrightarrow ClO_2^-$	$E^\circ=1.16V$
$ClO_3^-+6H^++6e\longrightarrow Cl^-+3H_2O$	$E^\circ=1.45V$
$ClO_2^-+H_2O+2e\longrightarrow ClO^-+2OH^-$	$E^\circ=0.66V$

而 $Fe-2e\longrightarrow Fe^{+2}$ $\quad E^\circ=-0.441V$

在 ClO_2 漂白时，ClO_2 的浓度大于标准态，电极电位还要高，再加之漂白温度高，pH 值低等均加速了 ClO_2 对设备的腐蚀，表

2-1 是二氧化氯漂白段常用条件。

从表 2-1 不难看出，ClO_2 漂白的 pH 仅是 2.9～4.5，属于酸性，而温度为 60～70℃，高于次氯酸盐漂白。这些条件都有利于腐蚀的进行。

表 2-1　　ClO_2漂白工艺参数

ClO_2用量	4.5～9kg	ClO_2/t浆
浆　浓	8～15%	
温　度	60～70℃	
时　间	3～5 h	
pH值	2.9～4.5	
洗浆时浆浓	1.0～!.5%	
ClO_2段排出物量	11.4～22	m^3/t浆
排出物温度	16～66℃	
排出物pH值	4～5	

二、漂白设备所处的环境

浓度越高，化学反应进行的速度越大，温度越高，化学反应速度越大（除放热反应）。腐蚀反应过程遵循上述二条原则。另外，多种介质或离子同时发生腐蚀反应时遵循共轭腐蚀原则，即比单一介质的腐蚀速度更快。金属容易发生析氢、吸氧腐蚀和阴离子去极化腐蚀，因此较低的 pH 或有较多的阴离子存在时，金属的腐蚀速度会更加变快。表 2-2，2-3，2-4，2-5 列出了几个不同工艺条件下漂白设备所处的环境。其中表 2-4 和表 2-5 指出了漂白和洗涤过程中产生的腐蚀性成分，通过调查指出了腐蚀成分的浓度。

从表2-3、表2-4可见，C段和D段具有较高的酸性，高浓氧化并有较高的氯化物离子，因而腐蚀性强。通过实验测出氯化塔内的氯化电位为+1000mV（相对 Ag/AgCl），二氧化氯漂白塔内的氧化电位为+600mV（相对 Ag/AgCl）。虽然大部分的氧化剂在纸浆漂白时被消耗，但消耗的过程中伴随着腐蚀的发生，更何

表 2-2　　碱处理工段设备所处环境

氢氧化钠	13～36kg/t浆
浆　　浓	10～14%
温　　度	50～80℃
时　　间	1～1.5h
pH　值	11～11.5
洗浆浆浓	1～1.5%
抽出物量	11～30m³/t浆
抽出物温度	32～60℃
抽出物pH值	9.5～10.5

表 2-3　　次氯酸盐漂白段设备所处环境

次氯酸盐浓度	10～20kg有效氯/t浆
浆　　浓	10～15%
温　　度	30～40℃
时　　间	3～4h
pH　值	8.5～11
洗浆浆浓	1～1.5%
次氯酸盐排出物量	7.5～19m³/t浆
排出物温度	32～50℃
排出物pH值	8～9

况纸浆中仍遗留有相当数量的氧化剂，并导致高的氧化电位。曾测得D段漂后稀释纸浆中的氧化电位仍达+300mV（相对 Ag/AgCl）。

近年来，为了减少制浆造纸工业对环境的污染，漂白废水的回用增加了，再由于漂白系统废水全封闭循环系统回收工艺的突破，使漂白系统的腐蚀大大增加。表 2-6 是漂白系统废水全封闭循环后与一般漂白系统中氯化物离子浓度、pH 值、温度等方面的比较，可以看出氯化物离子浓度大幅度增加、温度升高了近 2 倍，这样就提高了设备的腐蚀条件。

表 2-4　　漂白和洗涤过程中设备所处环境

	pH	温度，℃	Cl_2，g/L	OCl^-，g/L	ClO_2，g/L	Cl^-，g/L
漂白各段						
氯化	2	30	19	—	—	—
一段碱处理	12～13	60	—	—	—	—
次氯酸盐漂白	8.5～11	40	—	3.0	—	—
一段ClO_2漂白	4.5	75	—	—	1.0	—
二段碱处理	11	65	—	—	—	—
二段ClO_2漂白	4.5	75	—	—	0.5	—
洗涤各段						
氯　化	2	40～60	<0.15	—	—	1.2～5.0
一段碱处理	11.6	55	—	—	—	0.6～2.0
次氯酸盐漂白	8.0	30	—	<0.2	—	1.2
一段ClO_2漂白	2.4	45～60	—	—	<0.05	0.5
二段碱处理	11.6	20	—	—	—	<0.1
二段ClO_2漂白	2.5	45～60	—	—	<0.05	<0.1

表 2-5　　三种不同化学木浆漂白洗涤时设备所处环境

	针叶木硫酸盐浆				阔叶木硫酸盐浆				针叶木亚硫酸盐浆			
	C	E_1	H	D_1	C	E_1	H	D_1	C	E_1	H	D_1
pH值	2.1	10.3	10	2.5	2.3	10.5	10.3	2.8	2.7	10.1	9.5	2.5
温度℃	20	48	37	61	13	43	36	51	16	36	34	37
残氯*kg/t浆	4.0	—	1.2	0.9	2.0	—	0.7	0.2	1.2	—	2.0	1.5
氧化物浓度，ppm	1000	850	1450	550	650	400	900	250	500	250	500	550

* 残氯按90%未漂浆计算

上述的环境仅是典型的几个工段设备所处的腐蚀环境。实际上，某些工厂还要加其他的添加剂，例如 NH_3、NH_3 的衍生物等，其目的是增加纸浆粘度。还有一些加少量增白剂等，这些都使得腐蚀环境变得复杂，另外漂白方法不断改进，出现了臭氧漂白、H_2O_2 漂白以及还原法漂白（连二亚硫酸钠）法等，使得漂白设备

表 2-6 普通氯化段洗浆废水和全封闭循环系统设备所处环境比较

	普通氯化	全封闭循环*
氯化物 (ppm)	1000±500	5000
pH值	2.0±0.5	2.0
温度	25±20	60～70
残留Cl_2和ClO_2(ppm)	100±50	<15

* 漂白系统全封闭循环设计的预计数

所处的环境多种多样，漂白设备所遭受到的腐蚀形态形形色色。

三、几种介质腐蚀性比较

大量的实验表明，ClO_2、50%ClO_2+50%Cl_2、Cl_2三种氧化剂对含钼不锈钢的腐蚀性能为：

$$ClO_2 > 50\%ClO_2 + 50\%Cl_2 > Cl_2$$

实验的条件为温度50℃，pH值1.2，NaCl浓度10～12g/L有效氯，ClO_2和Cl_2的浓度为0.2g/L有效氯，ClO_2+Cl_2的浓度为0.2g/L有效氯。实验数据处理结果如图2-1所示。

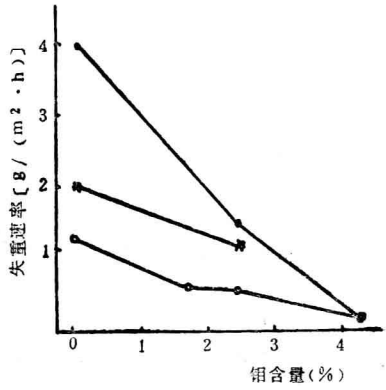


图 2-1 不同氧化剂对含钼不锈钢腐蚀
ClO_2和Cl_2的浓度为0.5g/L有效氯；
ClO_2+Cl_2浓度为0.2g/L有效氯；NaCl为10～12g/L；温度50℃，pH=1.2

Ahlers用304不锈钢在不同比例Cl_2和ClO_2溶液中进行了腐蚀试验，也得到了相同的结论，如图2-2所示。由图2-2可见，304不锈钢的腐蚀性在20%Cl_2和80%ClO_2混合时，腐蚀速率最低。分析认为是氯和二氧化氯反应生成了Cl^-和

ClO_3^-的缘故。从图 2-2 中不难看出纯 ClO_2 的腐蚀性比纯 Cl_2 强，比 ClO_2 和Cl_2的混合物大。

诺丁(Nordin)等人还证明了气态氯或气态 ClO_2 的腐蚀性比液态大。这是由于湿氯气的存在以及由于ClO_2气体在水中溶解度低，C段和D段液相上部（即漂白塔顶部）腐蚀性严重。

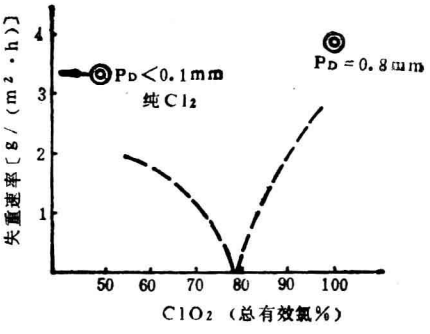


图 2-2　不同Cl_2+ClO_2比例对304不锈钢的腐蚀性

总有效氯0.1～0.25g/L　pH=1.2　NaCl 10g/L，每天腐蚀深度P_D是纯Cl_2和纯ClO_2值

相同的漂白方法，不同的化学木浆，漂白废水的腐蚀性按下列顺序递减：

针叶木硫酸盐浆＞阔叶木硫酸盐浆＞针叶木亚硫酸盐浆

四、漂白工段最易遭受腐蚀的部位

通过调查，腐蚀最严重的漂白段是C段和D段，每个工段腐蚀最严重的部位是化学药品系统、混合器、搅拌器和刮浆器、漂白后送浆管道、洗浆系统、洗涤废水系统。

第二节　漂白介质中金属材料耐蚀性

在我国大多数纸厂采用次氯酸盐漂白，有人对次氯酸盐系统中漂液对不同金属的腐蚀性进行了调查，其结果如表 2-7 所示。表 2-7 的试验条件是：pH=9，温度 50℃，有效氯0.5g/L，NaCl 12g/L，连续浸泡 2 天。

由表 2-7 可见，次氯酸盐漂液对材料的腐蚀性与合金中的铬、钼含量有很大关系，钼含量越高，抗蚀性能越好；钛及钛合金的

表 2-7　　次氯酸盐漂液中金属组成及其相对腐蚀速度

组分	C	Cr	Ni	Mo	相对蚀速
Ti					0.001
317钢	0.07	18	15	4.3	0.01
316钢	0.05	17	13	2.4	0.3
304钢	0.04	18	9		1
碳钢	0.05				1

耐蚀性比其他材料都好；碳钢和 304 不锈钢是不耐次氯酸盐腐蚀的。

实际中漂白系统耐蚀材料的选用不单要考虑材料的化学性能、物理性能和它的耐蚀性能，还要考虑这些材料的价格、耐用程度、施工难易等因素。此外，还要考虑其对纸浆的污染和对漂白剂的分解作用等等，这里主要讨论金属材料在漂白介质中耐蚀性。

一、耐漂液腐蚀的金属材料

严格地讲，钛材是最耐漂液腐蚀的，其他的金属材料，例如：碳钢，我国的 Cr17Mo2Ti、Cr25Mo3Ti；美国的 316、317 不锈钢；Inconel 合金、Hastelloy 合金；高硅铸铁；铌、钽等贵金属虽有一定的腐蚀性，但其腐蚀速率较低，认为它们也是耐漂液腐蚀的材料。

1．铁碳合金

铁碳合金——碳钢和铸铁是我国漂白系统应用最广泛的合金。铁碳合金价格低廉、机械性能及工艺性能良好。尽管铁容易被腐蚀，但在自然条件下和纸浆漂白的环境下化学性能稳定，并可采取其他的保护，例如：牺牲阳极法，衬橡胶或涂层保护。在碱处理工段，它比较耐 NaOH 腐蚀，可做为耐蚀结构材料。漂白设备中常用的碳素钢为低碳钢和中碳钢。

灰口铸铁内部存在着大量石墨，其强度比钢低，尤其是塑性和韧性差，属于脆性材料。铸铁一般不用来制造压力容器，使用压力通常小于 0.8MPa，多用于泵类设备。

耐蚀合金铸铁是在铸铁中加入一种或几种合金元素，以提高铸铁的耐蚀性，在漂白系统中使用较多的是高硅铸铁。

2．不锈钢

不锈钢在腐蚀介质中有良好的耐蚀性，它包括不锈钢和耐酸钢。一般的讲，耐酸钢是不锈的，但不锈钢不一定是耐酸的。不锈钢是以铁碳为主体的铁碳合金，只是由于特殊要求，使它含有比普通碳钢更多的合金元素。它们对不锈钢的性能和组织影响较大，这些元素主要是铬、镍、锰、硅、钼、钛、铌、氮、铜、钴等。这些元素大部分是过渡族元素。

合金元素中加入铬，可以及早地使钢铁钝化，达到防腐蚀的目的。铬不锈钢主要抗大气腐蚀、水蒸汽腐蚀及稀硝酸腐蚀等。迄今为止，还没有不含铬的不锈钢，目前我国主要牌号的铬不锈钢有 0Cr13、1Cr13、2Cr13、3Cr13、4Cr14、Cr25、Cr28 等。镍不锈钢不仅耐蚀性能好，而且具有良好的冷变形和焊接性能，常温和高温下都有很好的塑性和冲击韧性。它主要用于制造塔器、蒸发器、洗浆设备、管道等。

在合金中加入钛或铌，可以有效地防止晶间腐蚀，主要是由于它们与碳的亲合力大，避免了碳和铬生成 $(CrFe)_{23}C_6$ 的结晶析出而引起贫铬区，从而防止晶间腐蚀。在实际中，由于铌的价格较贵，它与钛相比为 70:1，因此尽管钛易氧化不宜制造焊条等，但给合金中加钛仍是常采用的方法。

钼的加入，大大地提高了不锈钢的钝化性能，有效地防止了点蚀。Brigham 指出不锈钢中钼含量与漂白介质中氯离子的临界点蚀温度（CPT）及缝隙腐蚀温度之间存在着线性关系。

$$CPT = A + B \times \%Mo$$

式中　A、B为常数。

缝隙腐蚀临界温度与钼含量关系为

$$CCT\ (℃) = -(45 \pm 5) + 11\%Mo$$

实验发现在18-8铬镍奥氏体不锈钢中加入1.5～4%的钼，可提高它在各种有机酸、过氧化氢、硫酸盐、次氯酸盐中的耐蚀性。含钼的18-8铬镍不锈钢通称为18-8Mo不锈钢，表2-8列出了常见的几种耐酸不锈钢。

表 2-8　　常见的几种耐酸不锈钢

钢　号	主要性能及用途
0Cr18Ni9(美304,日SUS27)	含碳量小于0.06%的18-8钢，由于含碳量低，具有良好的耐蚀性，并有一定的抗晶间腐蚀能力，耐蚀性与1Cr18Ni9Ti相同
1Cr18Ni9(美302,日SUS40)	是标准的18-8奥氏体不锈钢，具有良好的耐蚀性和冷加工性能。由于含碳量较高(<0.12%)，对晶间腐蚀敏感，焊后也需热处理，故不宜做耐蚀焊接件
Cr18Ni11Nb(美347,348，日SUS43)	在碱、海水及很多的酸中，如硝酸，大部分有机酸、磷酸等中均有好的抗腐蚀性能。钢的焊接性，冷加工性及低温韧性都很好
Cr17Mo2Ti	因含有钼，故抗腐蚀性比铬不锈钢好，尤其对有机酸(醋酸、果酸等)的抗蚀性能很高，甚至比18-8钢还好
Cr25Mo3Ti	除有Cr17Mo2Ti的性能外，能抗含高游离氯溶液的腐蚀，如用于有漂白粉、氯酸、含有大量游离氯溶液的设备
Cr18Ni12Mo2Ti Cr18Ni12Mo3Ti	耐还原性酸，其性能与不含钛的铬，镍钼钢相同，但抗晶间腐蚀能力有很大提高，用于抵抗硫酸、沸腾磷酸、蚁酸、醋酸腐蚀的设备
Cr18Ni9Cu3Ti	因含有3%铜，提高了对硫酸抗腐蚀性能，并对抗应力腐蚀也有很大好处
Cr18Ni18Mo2Cu2Ti	有抗硫酸、磷酸、盐酸腐蚀的性能
Cr18Ni20Mo2Cu2Nb	铌比钛使钢对抗晶间腐蚀具有更高的稳定性，耐酸性能亦有所提高
美AISI 304L (日本SUS28)	超低碳的18-8型不锈钢，由于钢中含碳极低(<0.03%)并含有较高的钼(8～12%)、铬(18～20%)而使钢具有很高的耐蚀性和耐晶间腐蚀的能力，焊接件亦无腐蚀的倾向，其耐蚀性能、工艺性能和应用范围均与1Cr18Ni9Ti相同，更适合于制造要求耐蚀性高的焊接构件

续表

钢　号	主要性能及用途
美AISI 316L (日本SUS33)	超低碳的铬镍钼奥氏体不锈钢，由于含碳量极低(<0.03%)，并含有2～3%的钼，显著提高了钢对还原性酸和各种有机酸、无机酸、碱、盐类的耐蚀性。例如在亚硫酸、硫酸、盐酸、氢氧化钾、氯盐、卤素，亚硫酸盐等介质中均有极高的耐蚀性，焊接性好，对晶间腐蚀不敏感
美AISI316	含碳量略高(C≤0.07%)，耐蚀性能稍有降低，但还有一定的耐晶间腐蚀的能力
美AISI317	此钢性能基本与316钢相同，唯其铬、镍、钼含量略高(Cr18～20%、Ni11～15%、Mo3～4%)，耐蚀性亦有提高，但抗晶间腐蚀能力较差
2Cr13Ni4Mn9 Cr14Mn14Ni Cr18Mn8Ni15 (美202, 204, 204L)	有良好的耐大气腐蚀性。在海水、湿蒸汽、碱溶液硝酸中的耐蚀性高，但遭受晶间腐蚀
1Cr18Ni9Ti (美312, 日本SUS29)	18-8型不锈钢的一种，适用于高腐蚀介质、硝酸及大部分有机酸和无机酸的水溶液、碱等，在各种不同温度浓度条件下使用。由于含钛，具有很好抗晶间腐蚀性能

3. 耐蚀有色金属合金

有色金属合金已在制浆造纸工业得到了广泛的应用。这种有色金属合金有 Monel 合金、Inconel 合金、Iuium 合金、Inolloy 合金、Hastelloy 合金等。这些有色金属合金在防腐工程中是很常见的。

Monel (蒙乃尔) 合金：30%Cu 和 3～4%的 Fe+Mn，有时也有铝和硅，其余为 Ni。我国类似的有色合金有 Ni70Cu28、Ni66Cu32。Monel 合金是 Ni-Cu 合金代表。

Inconel (因考耐尔) 合金：含有0.1%C，20～23%Cr，8～10%Mo，0.15%S，0.015%P，0.5%Mn 等，其余为镍。我国类似的产品有 0Cr15Ni75Fe。Inconel 合金是 Ni-Cr 合金代表。

Hastelloy(哈斯特) 合金，在它中还分Hastelloy B、Hastelloy C、Hastelloy G 等，都是镍基合金。Hastelloy C-276较

常用它，含有<0.02%C，14.5～16.5%Cr，0.03%S，0.04%P，1.0%Mn，3～4.5%W，其余为镍。我国接近的牌号有00Cr16-Ni75Mo16Fe6W4。Hastelloy B 我国接近的牌号有0Ni65Mo-28Fe5V，Hastelloy G 我国接近的牌号有 0Cr22Ni45Fe20Mo7-Cu2Nb2。Hastelloy 合金是 Ni-Mo 合金代表。Hastelloy-C合金是 Ni-Cr-Mo合金代表。

国外在漂白工段有使用 Inconel 和 Hastelloy 合金的。应该注意的是，这些有色金属合金各自都有自己的适用条件，使用时，根据工艺条件，做一定的试验或参考一定的资料选用才能得到更好的使用结果。

特别应注意的是，Hastelloy C-276 合金的耐蚀性特别引起人们的注意，它几乎抗所有的化合物，诸如氧化酸、还原酸、多种干湿气体，对氯化物的抗蚀性能特别好，它能抵抗氧化作用、点蚀和应力腐蚀。并且有良好的加工性能，不要特殊条件能进行焊接，也能与普通不锈钢对焊，因此特别适宜作内补材料。图 2-3 是一些有色合金材料的耐蚀性能比较。通过此图可清楚看出每种材料的适宜范围。

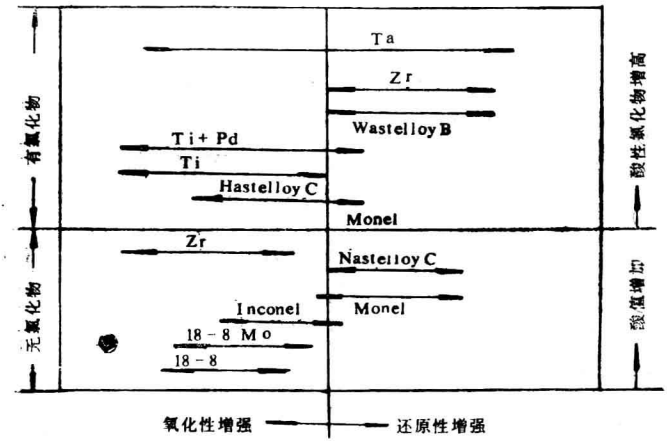


图 2-3　几种耐蚀材料的比耐环境比较(概念图)

图2-3中横线的箭头范围和高度位置代表该材料耐蚀的介质条件。

4. 钛及钛合金

钛是地球上分布最广泛的元素之一，它在地壳中含量达0.58%，仅次于铝、铁、镁而居第四位。

钛在大气、海水和天然水中都具有优异的耐蚀性能，无论在一般污染的大气和海水中，还是在较高流速及较高温度条件下都具有很高的耐蚀性能。钛在大气中的腐蚀速率为2.03×10^{-5}mm/a，在海水中为7.6×10^{-4}mm/a，均低于不锈钢。在速度为42m/s的海水中腐蚀率为5×10^{-3}mm/a。钛的另一特性是耐Cl^-腐蚀，这使钛材深受漂白工业、化工工业的欢迎。

钛是热力学上很活泼的金属，标准电极电位为−1.63 V，这使钛材很容易被氧化。正是这氧化所产生的氧化膜保护了钛材的腐蚀。氧化膜主要成份是TiO_2，与基体的结合很牢固，一般很薄，很致密且很稳定，远远超过了铝和不锈钢的氧化膜。并且加工过程破坏后，这层膜极易快速修复。钛的氧化膜不仅能在含氧的溶液中可以生成，在不含氧的各种溶液中，甚至各种浓度的氯离子溶液中也是稳定的。

图2-4是钛和18-8在10%H_2SO_4和10%HCl中的极化曲线。由图可见，钛的钝化性能有三个特点：

① 致钝电位低，容易钝化。稍有氧化性的氧化剂，就可使之钝化，例如，仅靠H^+还原的阴极反应就可使钛钝化。

② 稳定钝化态较长，这表明钝态极稳定，不容易过钝化，所以对高温高浓的硝酸，钛也是耐蚀的。

③ 当有氯离子存在时，钝化态不能被破坏，锆在10%HCl溶液中，电位在0.1 V附近就发生过钝化，而钛不过钝化，说明钛极耐氯化物腐蚀。

钛可耐5%的盐酸，但温度增高，腐蚀速率会增加。当盐酸中加入氧化剂，例如硝酸及铬酸盐，可以显著地降低钛在盐酸中的

腐蚀性，因此钛是耐王水腐蚀的(王水的成分为3份盐酸，1份硝酸)。

钛在硝酸中是耐腐蚀的，但在发烟硝酸中有爆炸的危险。

钛在硫酸中，耐蚀性随硫酸浓度变化而变化，基本上不耐蚀，但硫酸中加入少量的氧化剂，可使耐蚀性提高。

钛在氢氟酸中不耐蚀，容易发生如下反应：

$$2Ti+6HF\longrightarrow 2TiF_3+3H_2\uparrow$$

在众多的有机酸中，例如乳酸、酒石酸中是耐蚀的，但不耐草酸和三氯醋酸的腐蚀。

钛在盐溶液中是耐蚀的，尤其是在氯化物溶液中比高铬镍钢耐蚀并无孔蚀现象。对于热的次氯酸钠、次氯酸盐溶液，钛的耐蚀性能很稳定。

钛在碱性溶液中有较好的耐蚀性，在50%的氢氧化钠、氢氧化钾溶液中，耐蚀性非常良好，碱溶液中含有氯离子或氯化物时，其耐蚀性超过镍和锆。

钛耐氯化物腐蚀，但是在干燥的氯气中，钛不仅不耐蚀，而且有着火的危险。当加入0.4%的水就会避免着火反应。

钛合金的机械性能和耐蚀性能比纯钛要高。对于不同的机械强度和不同腐蚀介质，合理选择钛合金，必然会增加设备的寿命，降低设备的投资。例如少量的钯(0.1～0.5%)加入纯钛中能促进阳极钝化，能使在盐酸、硫酸等非氧化酸中本来不耐蚀的钛变为耐蚀。纯钛中加入0.1%的钯，可使在沸腾的5%HCl中的腐蚀速率由25.4mm/a降至0.25mm/a，加入0.2%的钯可使在5%硫酸中腐蚀速率从48.26mm/a降至0.5mm/a。

钛和钼组成的合金特别耐强还原酸腐蚀。例如93℃时，纯钛在10%硫酸中腐蚀速率达38～51mm/a，而在钛中加入20%的钼，腐蚀速率降至0.05mm/a，当钼增加到30%时，腐蚀速率为0.025mm/a，几乎是完全耐蚀的。表2-9是纯态和Ti-30%Mo合金在一些介质中的平均腐蚀速率(mm/a)。

表 2-9　纯钛和Ti-30%Mo合金在一些介质中腐蚀速率

腐蚀介质	温度(℃)	时间(h)	纯钛(mm/a)	Ti-30%Mo (mm/a)
35%硝酸	沸腾	240	0.15	9
50%硝酸	沸腾	240	0.2	5.3
68%硝酸	沸腾	240	0.05	1.3
5%盐酸	沸腾	24	25	0.025
5%硫酸	沸腾	24	42.5	0.05
10%磷酸	沸腾	24	9.25	0.025
10%草酸	沸腾	24	65	0.05
50%甲酸	沸腾	24	3.3	<0.025
30%双氧水	23.9	70	1.05	8.25

注：时间超过72h的溶液，每72h更换。

综上述可见，在氧化性介质和氯化物存在的场合，钛是很理想的耐蚀材料，在非氧化性介质中，选用钛合金是比较理想的耐蚀材料。

表 2-10 是钛在制浆造纸工业中常遇到的各种腐蚀环境中的腐蚀率。只要有氧或水存在，即使是微量，它在低的 pH 值和氧

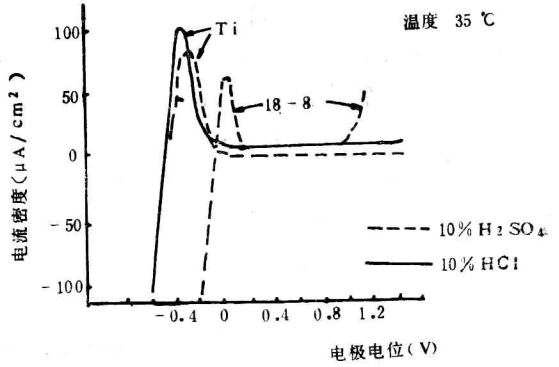


图 2-4　钛和18-8不锈钢阳极极化曲线比较

化环境中仍然表现出优良的耐蚀性。特别强调的是钛在氧化性强

表 2-10　　钛在各种腐蚀环境中的抗腐蚀能力

溶　液	浓　度	温　度 (℃)	腐蚀率 (μm/a)
$CaCl_2$	5～73%	177	0～127
$Ca(HSO_3)_2$		27	0～127
$Ca(OCl)_2$	2～18%	24/100	0～127
$Ca(OH)_2$	饱和	沸腾	0～127
$Ca(OH)_2+Ca(OCl)_2+HOCl$		24	0～127
$Ca(OCl)$+空气		82	无
干氯	<100ppm·H_2O	60	着火
湿氯		93	无
$Cl_2+HOCl+H_2O$	15%	43	25.4
ClO_2	4克/升	16	无
ClO_2+湿氯+$HOCl+CO_2$+空气		43	76.2
HOCl	17%	10	2.5
$HOCl+ClO_2+Cl_2$	17%	38	2.5
H_2O_2(CP)	30%	21	127～1270
NaOH	5～28%	21	0～127
NaOH	50～73%	188	1270
NaOH+75ppm Cl_2	50%	93	无
NaOH	50%	57	0～127
Na_2SO_4	10～20%	沸腾	0～127
Na_2S	10%	沸腾	0～127
过氧化物漂液+NaCl+NaOH		22	127～1270
过氧化物漂液+$MgSO_4$+NaOH		72	0～127
$NaClO_2$	25%		0～127
NaOCl	16%	77	2.5
5%NaOCl+12～15%NaCl+1%NaOH		66～93	2.5
5%NaOCl+2%NaCl+1%NaOH		沸腾	51～76
53.4%$NaClO_4$+6.6%NaCl+Na_2Cr_2O(pH8)		130	0.25
SO_2	湿态	22	127～254
SO_2	干态	135	127～254
$ZnSO_4$	25%	沸腾	0～ 27

的干氯、高浓 H_2O_2、发烟硝酸以及液态或气态纯氧中会产生激烈的、时常是着火反应。只要有0.4%的水就会使钛在氯中钝化。钛在干氯中的应用范围如图 2-5 所示。

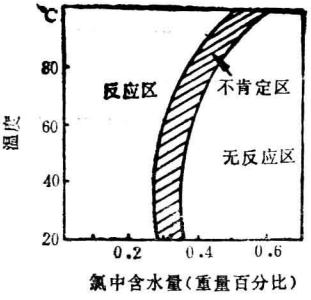


图 2-5　钛在干氯中的应用范围

在 HCl 和 H_2SO_4 之类的腐蚀性酸中，存在有铁离子，能抑制钛的腐蚀。但是钛合金中加入铁，在某些条件下反而会促进钛的腐蚀。Cotton 认为是由于相间的微原电池作用促进了腐蚀。实验表明钛合金中的 Fe 溶解度超过0.07%时，有明显数量的富铁出现。因此目前钛制造厂将铁的含量控制在0.05%以下或者更低，以保证钛的耐蚀性。

钛与其他金属相比，其缝隙腐蚀敏感性较小，但也有报道在 pH=9 的碱性介质中发生缝隙腐蚀的现象。为了提高钛抗缝隙腐蚀能力，向钛中加 0.3%的钼和 0.8%镍可提高钛的耐缝隙腐蚀能力。

二、几种材料在漂白介质中的腐蚀

诺丁 (S.Nordin) 等人对 4 种不同成分的不锈钢在漂白介质中的腐蚀性做了研究。这 4 种不锈钢的成分列于表 2-11 中。

表 2-11　　腐蚀试验不锈钢成分

牌号		成分						
UHB	AISI	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu
24L	316L	0.021	0.63	1.69	17.5	13.0	2.7	—
34L	—	0.03	0.54	1.76	17.6	15.3	4.3	—
904L	—	0.017	0.40	1.64	20.5	24.5	4.4	1.30
44L	329	0.024	0.67	0.82	26.7	5.1	1.47	—

把上述 4 种不锈钢 24L、34L、904L、44L 放入新鲜溶液中，流速 30mm/s，试样两面接触溶液，试验 100 小时，测定腐蚀速率。通过实验发现，不锈钢的腐蚀主要是点蚀和缝隙腐蚀。

由图 2-6 可见，没有 Cl^- 时，所有 4 种不锈钢均是耐蚀的，当有 Cl^- 存在时，24L 和 34L 腐蚀速率加快很厉害，但 904L 和 44L 变化不大。可以认为 904L 和 44L 是耐低温 Cl_2 水溶液中有 Cl^- 存在条件下腐蚀的。由图 2-7 可见，在 20℃，Cl_2 浓度在 0.5～1.8g/L 的范围内，34L、904L、44L 基本上是耐蚀的，而 24L 是不耐蚀的。

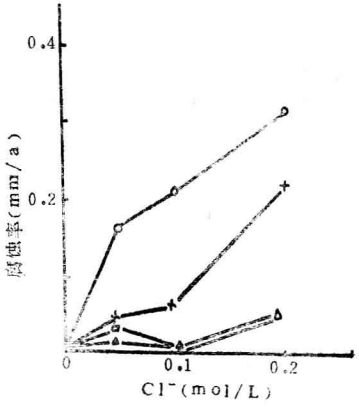


图 2-6 20℃时，Cl_2 水溶液中 Cl^- 含量与腐蚀速率的关系
○—24L；+—34L；△—904L；□—44L

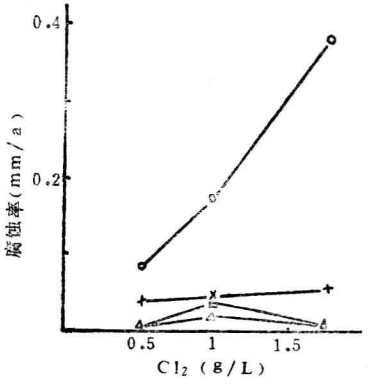


图 2-7 20℃时，Cl_2 水溶液中 Cl_2 含量与腐蚀率关系
○—24L；+—34L；△—904L；□—44L

在 Cl_2 水溶液中，24L、34L、904L、44L 不锈钢的腐蚀数据列在表 2-12，这几种不锈钢在含 ClO_2 溶液的腐蚀数据列在表 2-13 中。由表 2-12 可见，在 Cl_2 溶液中，腐蚀的主要形式是点蚀和缝隙腐蚀。第 6 组数据表明氯离子浓度为零时，4 种不锈钢腐蚀速度基本为零，局部有微小的缝隙腐蚀。比较第一组和第三组数据发现，温度升高，腐蚀速率大大提高，只有铁素体-奥氏体

表 2-12　　在含Cl_2溶液中腐蚀速度

Cl_2 (g/L)	Cl^- (mol/L)	pH	温度 (℃)	腐蚀率(mm/a)			
				24L	34L	904L	44L
0.99	0.05	1.4	21	0.17C	0.04C	0.03C	0.02C
0.92	0.05	1.95	20	0.33P·C	0.01C	0.00C	0.00C
0.99	0.05	1.4	47～52	0.44P·C	0.22P·C	0.16P·C	0.1C
1.78	0.05	1.2	20	0.38P·C	0.05P·C	0.02C	0.01C
0.52	0.05	1.2	20	0.07C	0.03C	0.02C	0.01C
1.0	0	1.2	20	0.00C	0.00C	0.00C	0.00C
0.9	0.1	1.2	20	0.21C	0.06C	0.02C	0.00C
0.99	0.2	1.3	20	0.32P·C	0.22C	0.05C	0.05C

表 2-13　　含ClO_2溶液中腐蚀速度

ClO_2的有效氯 (g/L)	Cl^- (mol/L)	pH	温度 (℃)	腐蚀率 (mm/a)			
				24L	34L	904L	44L
0.53	0.05	1.4	50	0.34P·C	0.24C	0.17C	0.04C
0.54	0.05	1.9	50	0.24P·C	0.08C	0.12C	0.02C
0.50	0.05	4.4	50	0.02C	0.01C	0.02C	0.00C
0.50	0.05	1.35	64	0.77P·C	0.31P·C	0.32P·C	0.70P·C
0.57	0.05	1.4	78	1.9P·C	0.93P·C	0.87P·C	0.43P·C
1.07	0.05	1.35	50	1.06P·C	0.27P·C	0.29P·C	0.09P·C
1.95	0.05	1.26	49	1.06P·C	0.37P·C	0.50P·C	0.15C
0.53	0.1	1.25	50	0.86P·C	0.37P·C	0.32P·C	0.19C
0.52	0.2	1.3	50	0.92P·C	0.66P·C	0.38C	0.023P·C

注：P-孔蚀；　C-缝隙腐蚀

的双相钢 44L在 50℃时蚀速小于 0.1mm/a，其它的三种不锈钢 50℃时蚀速均大于0.1mm/a，属不耐蚀材料。比较第二组和第一、四组发现，pH升高，腐蚀速率降低。比较第四组和第五组数据发现，随 Cl_2浓度升高 24L和 34L蚀速增大，904L和 44L蚀速不变。

由表 2-13 可见，pH 升高，ClO_2的腐蚀性减弱。但不可避免仍有缝隙腐蚀发生。温度升高 4 种不锈钢的腐蚀性均增加。64℃时，4 种不锈钢的腐蚀速度比50℃已明显增加；78℃时，4 种不锈

钢表现出特高的腐蚀速度。24L在50℃时，在ClO_2溶液中耐蚀性就很差，溶液中Cl^-增加、温度升高都加速了ClO_2对24L不锈钢的腐蚀。将表2-13整理便得到图2-8和图2-9(在科学研究中作图除了直观之外，图形容易外推，得出新的假设或结论)。

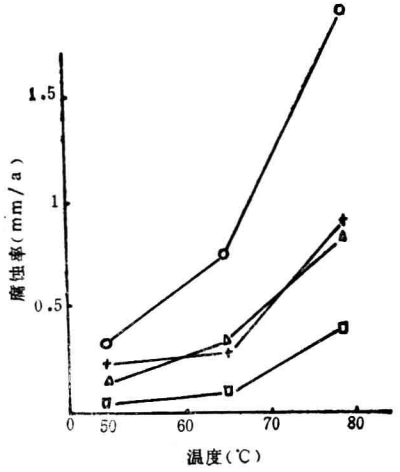


图 2-8 ClO_2介质中温度与腐蚀率关系

腐蚀时间100h

pH1.35～1.4

Cl^-～0.05mol/L

○—24L；+—34L；△—904L；□—44L

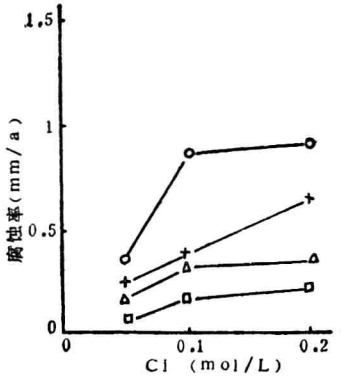


图 2-9 50℃下ClO_2溶液中Cl^-含量对腐蚀速率的影响

腐蚀时间100h

pH1.35～1.4

○—24L；+—34L；△—904L；□—44L

为了弄清为什么在ClO_2溶液中24L不耐蚀而44L特别耐蚀的原因，作了4种不锈钢腐蚀电位与腐蚀速度的关系图2-10。由图2-10清楚可见，44L、904L、34L不锈钢腐蚀电位比24L不锈钢电位高得多，44L最高。因此24L不耐蚀，44L最耐蚀。

对上述4种不锈钢在气相中的腐蚀情况进行了研究。通过研究认为，在Cl_2水溶液的气相中腐蚀速率比在液相中大得多，尤

其是 34L、904L、44L 更为明显。不锈钢表面用 HNO_3清洗后，耐腐蚀能力比磨光表面好，这主要是酸洗使不锈钢表面钝化所致。在 ClO_2 溶液的气相中，4 种不锈钢的腐蚀速率比在ClO_2溶液中的腐蚀速率小，这与 Cl_2 溶液的气相中不同。在 ClO_2 气相中耐缝隙腐蚀能力比在 Cl_2 的气相中强。

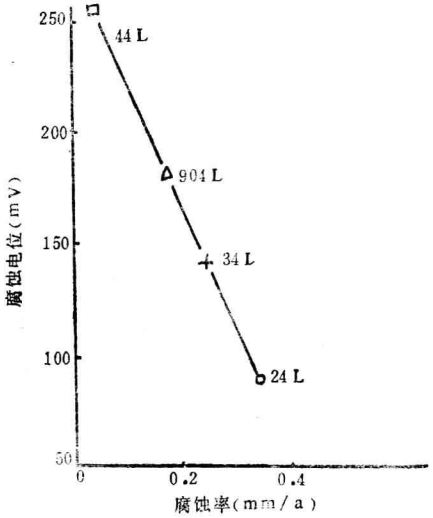


图 2-10　腐蚀电位-速率

测试条件：ClO_2溶液中有效氯0.46g/L；pH1.25，温度50℃，稳定2h，参比电极为饱和甘汞电极。

表 2-14 是漂白系统中常用的耐腐蚀材料在腐蚀环境中耐蚀性能比较。表中的腐蚀速率是相对值，它是以腐蚀环境A，即ClO_2浓度为215ppm，Cl_2 浓度为500ppm，Cl^-浓度为175ppm及pH=1.2 的条件下，316 不锈钢的腐蚀速率为基准的。腐蚀环境 B 为：Cl_2浓度 500ppm，Cl^-浓度为 700ppm，pH=1.2，20℃的溶液。

表 2-14　　不同材料的腐蚀率

材料名称	腐蚀环境A	腐蚀环境B
Ti	0.003	0
HastelloyC	0.04	0.004
18%Cr,15%Ni,4.3%Mo	0.20	0.04
316SS	1.0	0.13
304SS	1.7	0.27

注：腐蚀速率是相对A环境下316材料的腐蚀速率。

另外对 316、304、317 三种不锈钢在次氯酸盐溶液中的腐蚀性能研究表明，中性时腐蚀性最大。降低 pH 值，次氯酸盐转化为腐蚀性较轻的Cl_2；pH 值升高，溶液的碱性增加，溶液中的Cl^-主要以次氯酸盐形式存在，因此也降低了腐蚀性。研究结果见图 2-11。

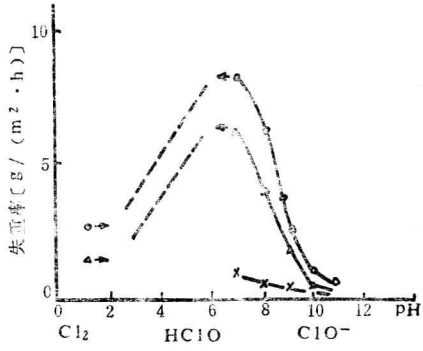


图 2-11　三种不锈钢的腐蚀速率与pH关系

温度50℃，有效氯 0.5g/L，NaCl　0.2mol/L

○—304SS；△—316SS；×—317SS

第三节　耐蚀非金属材料

耐蚀非金属材料种类较多，包括塑料、橡胶、陶瓷、玻璃、玻璃钢等。在漂白车间主要涉及到的有塑料、橡胶、陶瓷砖、玻璃钢等，这里分别给予叙述。

一、常 用 塑 料

塑料是以合成树脂为基础，加上其他各种添加剂，在一定条件下塑制成型材或制品。

塑料品种很多，但根据受热后的变化和性能的不同，大致可分为热塑性塑料和热固性塑料两大类。

热固性塑料一般是由缩聚类树脂组成，合成树脂即属于这一类。

热塑性塑料一般是由聚合类树脂组成，如聚氯乙烯、聚丙烯等。本节主要介绍防腐蚀工程中常用的工程塑料。

1. 聚氯乙烯

聚氯乙烯树脂是由氯乙烯单体聚合而成。工业上可以采用悬浮聚合或乳液聚合两种方法来制备。聚氯乙烯塑料是以聚氯乙烯树脂为主要原料，加入增塑剂、稳定剂、填料、润滑剂、颜料等，再经过捏合、混炼及加工成型等过程而制得。根据加入增塑剂量的不同，把聚氯乙烯塑料分成二类：一般在100份（重量比）树脂中加入30～70份增塑剂的塑料，质地柔软，称为软聚氯乙烯塑料，不加或只加入5份以下增塑剂的，称为硬聚氯乙烯塑料。

从分子结构来看，聚氯乙烯不含有活性较大的基团，主链又全是由非极性共价键C—C联结而成，化学性能比较稳定。硬聚氯乙烯在室温（或低于50℃）下，除了强氧化剂(如浓度超过50%的硝酸、发烟硫酸等)、芳香胺、氯代碳氢化合物（如苯、甲苯、氯苯等）及酮类外，能耐大部分酸、碱、盐类、碳氢化合物、有机溶剂等介质的腐蚀。硬聚氯乙烯的耐腐蚀性能和许多因素有关，温度越高，介质向硬聚氯乙烯内部的扩散速度就越快，腐蚀就加剧。作用于硬聚氯乙烯的应力越大，腐蚀速度也越快。

由于聚氯乙烯塑料具有一定的机械强度，焊接和成型性能良好，又具有良好的耐腐蚀性能，因此它是化工、石油、制药、染料等工业中普遍使用的一种耐腐蚀材料。目前，硬聚氯乙烯塑料常用来作为塔器、贮槽、除雾器、排气筒、泵，阀门及管道等。软聚氯乙烯塑料由于其机械强度低，故常用作设备衬里材料。近年来，人们对聚氯乙烯做了许多改性研究工作。例如，玻璃纤维增强聚氯乙烯塑料（称为FR-PVC塑料），就是在聚氯乙烯树脂加工时，加入玻璃纤维进行改性，以提高物理机械性能。又如导热聚氯乙烯即是用石墨来改性，以提高聚氯乙烯的导热系数的。

它可以用作化工耐腐蚀换热材料；在低于80℃的情况下，还可用于浓度不高于90%的硫酸、稀硝酸、任意浓度的盐酸、磷酸、氯乙酸及氯气等腐蚀性介质中。

2. 聚丙烯

聚丙烯是丙烯的高分子量聚合物。根据所用催化剂的不同，聚丙烯的分子结构也不同，用$AlBr_3$的弗-克催化剂只能得到低分子量的无规聚合物。用AlR_3+TiCl_3（R为烷基）的齐格勒-纳塔催化剂进行立体定向聚合后，可得高分子量、高晶度的有规聚丙烯，但根据$-CH_3$在主链平面排列的不同，分为等规、间规和无规聚合物。甲基均在主链平面一侧的，称为等规聚丙烯，甲基交替出现在大分子主链平面两侧的称为间规聚丙烯，甲基杂乱地排列在大分子主链两侧的称为无规聚丙烯。

聚丙烯具有优良的耐腐蚀性能。对于无机化合物，除氧化性介质外，不论酸、碱或盐溶液，几乎直到100℃对聚丙烯都没有破坏作用。但由于聚丙烯分子结构中的叔碳原子容易氧化，所以对发烟硫酸、浓硝酸和氯磺酸等强氧化性介质，即使在室温下也不能使用。

在室温下，几乎所有有机溶剂均不能溶解聚丙烯。它对大多数羧酸也具有较好的耐蚀性。聚丙烯还具有优良的耐应力龟裂性。某些氯代烃、芳烃和高沸点脂肪烃能使聚丙烯发生溶胀，而且随着温度的上升，其溶胀度和溶解度也增加。此外，聚丙烯的分子量和结晶度对其耐腐蚀性能和强度等也有影响，分子量大(MI小)和结晶度高的，对提高耐腐蚀性能和强度有利。一般作为耐腐蚀用的聚丙烯，MI（230℃/2.16kg）在1.0为宜。

由于聚丙烯具有良好的耐腐蚀性与耐热性，所以常用作化工管道、贮槽、衬里等。若用各种无机填料增强，可提高其机械强度及抗蠕变性能，用于制造化工设备。若用石墨改性，可制成聚丙烯换热器。

3. 聚乙烯

聚乙烯是乙烯的高分子聚合物，根据聚合工艺条件的不同，聚乙烯可分为高压聚乙烯、中压聚乙烯和低压聚乙烯等三种产品。高压聚乙烯的分子结构中含有较多的支链，结晶度较小，约为65～75%，密度为0.92～0.93g/cm³，所以高压聚乙烯又称为低密度聚乙烯；低压聚乙烯中，支链很少，结晶度较大，约为85～95%，密度为0.94～0.95g/cm³。低压聚乙烯又称为高密度聚乙烯。

聚乙烯的分子链主要是由亚甲基（—CH_2—）构成的，化学稳定性较好。其耐腐蚀性能和硬聚氯乙烯差不多，常温下能耐一般的酸、碱、盐的腐蚀，特别是可耐60℃以下的浓氢氟酸的腐蚀。在室温下，脂肪烃、芳香烃和卤代烃等能使之溶胀。在耐化学介质和溶剂的性能方面，高密度聚乙烯比低密度聚乙烯好一些。

使用倍半铝或二乙基氯化铝及$TiCl_4$使乙烯进行阴离子配位聚合，可得到平均分子量为100～150万甚至200～300万的超高分子量聚乙烯。

超高分子量高密度聚乙烯基本上是线型结构，其性能比一般高密度聚乙烯优异。具有较高的冲击强度和长期耐疲劳性能，低温下（－50℃以下）的使用性能也较良好，在－40℃其抗冲击性仍良好，在120℃仍有一定抗拉强度，具有良好的耐腐蚀性及优良的耐环境应力开裂性，并具有优异的抗摩擦性和自润滑性，是一种优良的工程塑料。

二、橡　胶

橡胶具有较好的物理机械性能和耐腐蚀性能，可以作为金属设备的衬里或复合衬里中的防渗层。

橡胶分为天然橡胶和合成橡胶两大类。目前用于设备衬里的橡胶多数是天然橡胶。

1　天然橡胶

天然橡胶是线型聚合物，机械性能较差，而且在其主链上含

有较多的双键，易被氧化剂所氧化，不能满足实用上的需要。但这些缺点可以通过硫化作用得到改善。

硫化的结果使橡胶在弹性、强度、耐溶剂性及耐氧化性能方面得到改善。根据硫化程度的高低，即含硫量的多少可分为软橡胶（含硫量 2～4%）、半硬橡胶(含硫量 12～20%）和硬橡胶(含硫量 20～30%)。软橡胶的弹性较好，耐磨，耐冲击振动，适用于温度变化大和有冲击振动的场合。但软橡胶的耐腐蚀性能及抗渗性则比硬橡胶差些。硬橡胶由于交联度大，故耐腐蚀性能、耐热性和机械强度均较好，但耐冲击性能则较软橡胶差些。

天然橡胶的化学稳定性能较好，可耐一般非氧化性强酸、有机酸、碱溶液和盐溶液腐蚀，但在强氧化性酸和芳香族化合物中不稳定。

2．氯化橡胶

氯化橡胶是天然橡胶经过塑炼解聚后，溶于四氯化碳中进行氯化处理而得的白色多孔固体，含氯量为 60%以上。

氯化橡胶主要用作涂料。由于氯化橡胶树脂涂层脆、附着力不好，不耐紫外线照射，所以不能直接用来作涂料。采用其它天然或合成树脂改性，再加入增塑剂、稳定剂、颜料等附加成分，可改善涂层的性能。

氯化橡胶涂料可在 70℃以下使用。在干燥大气中，温度在 100℃以下时，涂层不会分解，但在潮湿的大气中，温度超过 70℃时，涂层就会分解，并放出氯化氢。氯化橡胶涂料具有良好的耐酸碱、耐海水性能，涂层具有不燃性，但不耐溶剂及氧化性酸的腐蚀。

3．氯丁橡胶

氯丁橡胶具有耐日光、耐臭氧、耐老化、耐摩擦、耐油、耐腐蚀等性能，可用来制造涂料。漆膜具有耐水、耐磨、耐曝晒和耐酸碱性能，耐温可达 93℃，耐低温至－40℃。它对金属、塑料、木材、陶瓷、水泥、电线等都有良好的附着力，能保护在地

下、水下或有腐蚀性介质与潮湿环境下的各种物件。氯丁橡胶也可制成胶板，供作衬里用。

4. 氯磺化聚乙烯橡胶

氯磺化聚乙烯橡胶可作为涂料，也可与其它填料混炼，制成衬里用的胶板。

氯磺化聚乙烯橡胶耐磨性能、耐大气、耐臭氧性能良好。耐热可达 120℃。氯磺化聚乙烯橡胶的耐氧化剂性能仅次于氟橡胶。在强氧化性介质中（如常温下 70%硝酸、浓硫酸）和在碱液、过氧化物、盐溶液及很多有机介质中稳定。但氯磺化聚乙烯橡胶不耐油类、四氯化碳、芳香族等化合物的腐蚀。

5. 丁苯橡胶

丁苯软胶的耐酸性能与天然橡胶类似，但不耐盐酸腐蚀，因为在它的表面不能形成氯化物的保护膜。在氧化性酸中也很不稳定。丁苯硬质胶可在 80℃温度、36%盐酸的长期作用下而不腐蚀；在 65℃以下可耐湿氯气腐蚀；在醋酸介质中稳定。

6. 丁腈橡胶

丁腈橡胶具有良好的耐油性能，其耐油和耐有机溶剂性能超过丁苯橡胶，而耐腐蚀性能与丁苯橡胶相似。

三、硅酸盐材料

硅酸盐材料与电解质溶液接触时并不形成腐蚀电池，其腐蚀破坏是由于化学或物理的因素所引起而不是电化学过程所引起的。影响硅酸盐材料耐蚀性的因素有：

1. 材料的化学成分和矿物组成

硅酸盐材料成分中以酸性氧化物二氧化硅为主，它们耐酸而不耐碱。当二氧化硅（尤其是无定形的二氧化硅）与碱液接触时将发生如下的反应而受到腐蚀：

$$SiO_2+2NaOH\longrightarrow Na_2SiO_3+H_2O$$

所生成的硅酸钠易溶于水及碱液中。

二氧化硅含量较高的材料属耐酸材料，在所有的无机酸中，除氢氟酸及高温磷酸外它们都耐蚀。当磷酸的温度高于300℃时能溶解二氧化硅，任何浓度的氢氟酸都会对二氧化硅发生作用。氢氟酸、高温磷酸与 SiO_2 的反应如下：

$$SiO_2+HF\longrightarrow SiF_4\uparrow+2H_2O$$
$$SiF_4+2HF\longrightarrow H_2[SiF_6]$$

（氟硅酸）

$$H_3PO_4\xrightarrow{2170℃}HPO_3+H_2O$$
$$HPO_3+HPO_3\longrightarrow P_2O_5+H_2O$$
$$SiO_2+P_2O_5\longrightarrow SiO_2\cdot P_2O_5$$

（焦磷酸硅）

一般来说，材料中 SiO_2 的含量越高，耐酸性越强。SiO_2 含量低于55%的天然及人造硅酸盐材料是不耐酸的，但也有例外，例如铸石中只含55%左右的二氧化硅，而它的耐蚀性却很好；红砖中 SiO_2 的含量很高，达60～80%，却没有耐酸性，这是因为硅酸盐材料的耐酸性不仅与化学组成有关，而且与矿物组成有关。铸石中的 SiO_2 与 Al_2O_3、Fe_2O_3 等在高温下形成耐腐蚀性很强的矿物——普通辉石，所以虽然 SiO_2 的含量低于55%，却有很强的耐腐蚀性。红砖中的 SiO_2 含量尽管很高，但是以无定形状态存在，没有耐酸性。如将红砖在较高的温度下煅烧，使之烧结，就具有较高的耐酸性，这是因为在高温下 SiO_2 与 Al_2O_3 形成具有高度耐酸性的新矿物——硅线石（$Al_2O_3\cdot 2SiO_2$）与莫来石（$3Al_2O_3\cdot 2SiO_2$），并且其密度也增大。

含有大量碱性氧化物（CaO、MgO 等）的材料属于耐碱材料，它们与耐酸材料相反，完全不能抵抗酸类的作用。例如由钙硅酸盐组成的硅酸盐水泥，可被所有的无机酸腐蚀，而在一般的碱液（浓的烧碱液除外）中却是耐蚀的。

2．材料孔隙和结构的影响

硅酸盐材料除熔融制品（如玻璃、铸石）外，或多或少总具有一定的孔隙率。孔隙会降低材料的耐腐蚀性，因为孔隙的存在会使材料受腐蚀介质作用的面积增大，侵蚀作用也就显得强烈，使得腐蚀不仅发生在表面上，而且也发生在材料的内部。当化学反应生成物出现结晶时还会造成物理性的破坏，例如制碱车间的水泥地面，当间歇地受到苛性钠溶液的浸润时，由于渗透到孔隙中的苛性钠吸收二氧化碳后变成含水碳酸盐结晶，体积增大，在水泥内部膨胀，使材料产生内应力而破坏。

如果在材料的表面及孔隙中腐蚀生成的化合物为不溶性的，则在某些场合它们能保护材料不再受到破坏，水玻璃耐酸胶泥的酸化处理就是一例。

当孔隙是互不相通而封闭时，受腐蚀性介质的影响要比开口的孔隙为小。因为当孔隙为开口时，腐蚀性液体容易透入材料内部。

硅酸盐材料的耐蚀性还与其结构有关，晶体结构的化学稳定性较无定形结构为高。例如结晶的二氧化硅（石英）虽属耐酸材料，但也有一定的耐碱性，而无定形的二氧化硅就易溶解于碱溶液中。具有晶体结构的熔铸辉绿岩也是如此，它比同一组成的无定形化合物具有更高的化学稳定性。

3．腐蚀介质的影响

硅酸盐材料的破坏速度似乎与酸的性质无关（除氢氟酸和高温磷酸外），而与酸的浓度有关，当酸的电离度最大时，对材料的破坏作用最大。

酸的温度升高，离解度增大，其破坏作用也增强。此外，酸的粘度会影响它们通过孔隙向材料内部扩散的速度。例如盐酸与同一浓度的硫酸相比，由于盐酸的粘度小，在同一时间内渗入材料的深度大，腐蚀作用也随之加快。同样，同一种酸的稀溶液和浓溶液也有不同的粘度，也会影响它们的腐蚀速度。

四、玻 璃 钢

当钢铁表面采用涂料覆盖保护时，往往由于涂层薄易受到碰损或介质渗透失去防腐的效果。为此，涂层一般不适宜应用在较苛刻的环境中。用玻璃纤维增强树脂组成的覆盖层——玻璃钢是一种既易于增加层厚又可增加机械性能的良好覆盖材料。

玻璃钢衬里内由于玻璃纤维的增强作用，故衬里层一般都具有较高的机械强度和整体性，即使受到机械碰击等也不容易出现损伤。玻璃钢衬里的防护效果虽然比涂层防腐有很大的提高，但它的施工原理基本与涂料相似，亦即以胶粘剂的粘合和固化作用把玻璃纤维制品混成一整体覆盖在被保护的设备表面上。因此，有关表面处理的影响、渗透性的问题等仍是施工中的重要因素。另外在玻璃钢衬里中，如何保证树脂与玻璃纤维制品的良好浸润亦极为重要。不然即使增加了比涂层多十几倍的厚度其抗渗性还是差。玻璃钢衬里比较厚，由于固化收缩或温变引起的应力更为突出，处理不好易造成层间开裂或脱壳。

目前，常用的玻璃钢衬里品种有：环氧玻璃钢、聚酯玻璃钢、酚醛玻璃钢、呋喃玻璃钢以及它们的各种改性玻璃钢等。通常用在常压设备内壁的防护，设备、地坪、砖板衬里的隔离层，塑料设备和管道的外壁增强，设备内部件的外层保护等。

1．玻璃钢衬里层的结构

玻璃钢衬里层主要起屏蔽作用。在被保护的表面上覆盖粘合力高的玻璃钢层，可以使腐蚀介质不能与被保护的物面接触，从而避免了介质对被保护物的腐蚀。很明显，其保护能力将随厚度增加而增加。同时，由于玻璃钢的整体性强，故当衬里层与基体表面存在局部地区的粘附缺陷时，也不容易导致像涂层那样的开裂。

玻璃钢衬里层结构应具有耐蚀、耐渗，以及与基体表面有较好的粘结强度等方面的性能。一般玻璃钢衬里层是由四部分构成

的。

底层：底层是在设备表面处理后为防止钢铁返锈而涂覆的涂层，底层的好坏决定了整个衬里层与基体的粘合强度和离壳难易。因此，必须选择粘附力高的、热膨胀系数与基体尽可能接近的树脂。环氧树脂是比较理想的胶粘剂，所以设备表面处理后多数涂覆环氧涂料，为了使涂层的热膨胀系数接近于碳钢的热膨胀系数，树脂内应加入适当的填料。当玻璃钢衬里层比较薄时（如 1mm 以下），介质较易渗透，底层涂料应考虑选用防锈性的底漆；当玻璃钢衬层比较厚时，底层涂料则主要是考虑提高粘合强度，不一定要求底涂层对环境介质有高的耐蚀性，只需在外层玻璃钢选用耐介质腐蚀的树脂就可。底层涂料必须与基体不发生作用，否则会失去粘合力。

腻子层：主要是填补基体表面不平的地方，通过腻子的找平，提高玻璃纤维制品的铺覆性能。腻子层所用的树脂基本上与底层相同，只是填料多加些，使之成为胶泥状的物料。

玻璃钢增强层：主要起增强作用，使衬里层构成一个整体。为了提高抗渗性，每一层玻璃织物都要保证被树脂所浸润，并有足够的树脂含量。

面层：主要是富树脂层。由于它最直接与腐蚀介质接触，故要求有良好的致密性，抗渗能力高，并对环境有足够的耐蚀、耐磨能力。当玻璃钢衬里层比较薄时，就不分增强层和面层了。

当然，对同一种树脂玻璃钢衬里来说，衬里越厚，抗渗耐蚀的性能就越好。对主要用于抗气体腐蚀或用作静止的腐蚀性不大的液体贮槽来说，一般衬贴 3～4 层玻璃布就可以了。如果环境条件苛刻，并考虑到手糊玻璃钢抗渗性差的弱点，一般都要求衬层厚度在 3mm 以上。但盲目增加玻璃钢衬层的厚度，以取得最好防腐效果是没有必要的，因为一般说来玻璃钢衬层在 3～4mm 已具有足够的抗渗能力，而设备的受力要求完全是由外壳来承受的。

2．玻璃钢衬里的破坏形式

(1) 渗透破坏 玻璃钢衬里所用的耐蚀胶粘剂的组成基本上与同类涂层相似，因此，涂层中容易出现的毛病（如针孔、气泡等），玻璃钢衬层中亦容易出现。况且，玻璃钢衬层比较厚，有些问题更为突出，如树脂固化成型过程中溶剂的挥发；一些未参与交联反应的固化剂或催化剂、增塑剂等可萃取物的析出；一些缩聚反应固化的树脂在固化过程中“小分子”产物的生成；手糊玻璃钢施工中常有的毛病等等，都容易使玻璃钢衬里容易出现针孔、气泡、微裂纹等缺陷，而使其抗渗性能变坏。

另外，玻璃钢是玻璃纤维增强材料与合成树脂胶粘剂组成的复合物，在玻璃纤维与合成树脂之间就形成了无效微小的玻璃-树脂界面。对于未经热处理或虽经热处理但又返潮的玻璃纤维来说，它与树脂的粘合效果往往不够理想。这时水介质就容易沿着界面向内渗透。

当玻璃钢衬里层存在渗透的可能时，水往往是主要破坏的因素。其破坏作用可分析如下。

首先，水是容易生成氢键的极性比较大的分子，对于亲水性比较强的金属和玻璃纤维来说，当水分子渗入到树脂与玻璃纤维的胶接界面时，就会取代树脂分子对玻璃纤维的吸附，起到脱附作用，而使树脂与玻璃纤维的粘合强度降低。同样，当水渗到金属表面时，也会破坏树脂与金属的粘合力。

其次，水对玻璃纤维有破坏作用：二氧化硅网络结构中的碱金属（或碱土金属）会发生水解而呈碱性；碱性水会对二氧化硅网络结构发生浸蚀，破坏了其骨架结构，致使玻璃纤维的强度下降；同时碱性水还会使不耐碱的树脂与纤维的粘附力遭到破坏。

第三，某些树脂（如聚酯、某些用酸酐固化的环氧等）遇水会发生水解，其水解产物留于树脂与玻璃纤维的界面时，就会破坏树脂与纤维结合的次价键，当有应力存在时，树脂层还将出现微裂纹，于是水分子的渗透，水解作用就会加速。

第四，当水（或电解质溶液）渗入到树脂与金属界面时，就会引起金属表面的电化学腐蚀，于是就出现了鼓泡的作用，要知道这种作用是剥离作用，树脂层抵抗这种能力是极弱的，于是树脂层就很快与基体金属发生离层。

第五，衬里层在固化过程中总或多或少地存在一定的内应力，水存在的地方会成为衬里内的薄弱环节，它往往促使应力在这些地方开始，更容易地引起树脂层间、树脂与纤维界面或树脂与金属界面上的裂缝的增大。

(2) 应力破坏　在树脂固化过程中，由于分子交联和链的缩短，结果会引起体积收缩。当玻璃钢层与金属表面粘贴紧密而受到牵制时，玻璃钢层就产生收缩应力。另外，树脂常需加热固化，由于玻璃钢衬里层的线膨胀系数一般都比钢大，于是在固化冷却过程中就会存在热应力，加上玻璃钢衬里设备常处在热或冷的环境下使用，这种使用环境温度的变化将使衬层产生温差应力，特别是在低温环境下应用时，树脂脆性大，不容易通过蠕变过程而慢慢释放存在的应力，因此在衬里层缺陷处更容易出现离层和开裂。

综合上述几种原因，玻璃钢衬里层内应力可用下式表示：

$$\sigma_{内}=\sigma_S+\sigma_T\pm\sigma_1$$

式中　$\sigma_{内}$——玻璃钢衬里内应力的总和；

σ_S——固化时的收缩应力；

σ_T——热处理固化冷却产生的热应力；

σ_1——使用过程中出现的温度应力〔高于常温时为压应力（负值），低于常温时为拉应力（正值）〕。

很明显，当 $\sigma_{内}$ 大于衬里层的强度时，衬里层就会破裂；当 $\sigma_{内}$ 大于玻璃钢与基体的结合力时，衬里层就会脱壳离层。

这里还要指出的是，衬里层固化过程中，树脂与玻璃纤维间也存在内应力。由于树脂与玻璃纤维的线膨胀系数差值很大，且在加热固化过程中玻璃纤维并不像树脂那样因结构变化而产生收缩，因此所产生的内应力不可忽视。有人用光弹技术测量一根埋

在已固化树脂中玻璃纤维的应力，当温度降低50℃，界面上的压缩应力为4MPa，轴向剪切应力为7MPa。结果会使树脂出现微裂纹或破坏树脂与纤维间的粘结性，于是介质就容易从此渗入。

应力的存在，有时虽然未达到使衬层破裂的程度，但它往往会在衬里缺陷的地方出现应力集中，使衬层出现翘曲、局部剥离或龟裂。因此，应尽可能选用固化收缩率小、粘结力强、富于弹性变形的树脂，并设法使玻璃钢的线膨胀系数与基体材料的尽可能接近，以尽量降低内应力。

(3) 腐蚀破坏　根据玻璃钢不同品种的性能，合理选用衬里材料，正确进行施工，这些破坏一般是可以避免的。表2-15所列是常用玻璃钢衬里层的性能比较，可供参考。

表 2-15　　常用玻璃钢衬里层的性能比较参考①

玻璃钢	化学稳定性					耐热性	与金属的粘合力	与环氧的粘合力
	酸	碱	盐	有机溶剂	氧化性介质			
酚醛玻璃钢	9	2	9	0	3	9	5	9
环氧玻璃钢	3	6	9	5	1	7	9	9
呋喃玻璃钢	9	8	9	9	5	8	2	9
不饱和聚酯玻璃钢	3	3	9	5	1	5	7	9

① "10" 代表性能最好，"1"代表性能最差。

必须指出的是，玻璃钢衬层一般耐磨性较差，一旦表面树脂层被腐蚀而露出玻璃纤维后，渗透性就会迅速增大。腐蚀促进了渗透，而渗透作用又破坏了纤维与树脂粘合的整体性，促进了腐蚀损坏，在这样相互促进的影响下，衬层就会很快破坏。虽然目前有用玻璃钢衬里来保护金属搅拌桨，但如果有其他方法可以代替时，还是选用别的防护方法好。因为玻璃钢衬层损坏后，不单会使金属基体受到腐蚀，而且由于磨损，衬层内的玻璃纤维碎块就会

散落到介质中，污染物料，堵塞管路系统等，有时还会带来比较严重的后果。玻璃钢衬层一般不适宜用于磨蚀严重的腐蚀环境中。

第四节　耐腐蚀材料在漂白系统中的应用

一、氯系统

干燥状态和湿润状态的氯的腐蚀性是大不相同的。干燥氯对金属的活性低，不腐蚀钢铁及其合金，而湿氯则活性大，有很强的腐蚀性。所以氯配制系统以及氯化系统中浆、水、碱液等导入氯气部分的管道、氯注入器、浆氯混合器、氯化塔、泵以及其它和氯水接触部位，均应采用耐腐蚀材料。

在完全干燥的氯的生产环境中，通常采用碳钢作为设备和管道的材料。阀门则结合使用哈氏C合金的阀芯、阀座和蒙乃尔合金的阀杆。在湿氯的生产环境中，过去常采用硬质橡胶、玻璃、聚氯乙烯以及萨冉树脂等作为钢制设备和管道的衬里，目前已倾向于采用强化聚酯树脂；哈氏C合金、316不锈钢等。

虽然钛在湿氯的环境中具有优良的耐蚀性能，但它会在干氯中激烈反应而燃烧，故选用时应特别注意。

在干氯和湿氯交替接触的地方，由于腐蚀性大，可用玻璃纤维内衬、强化聚酯树脂等。

在不含水的前提下，液氯可使用碳钢或钢制的槽车。管道系统用强度好的碳钢。阀门可用SuS32不锈钢、镍-铜合金、哈氏C合金，阀门的衬里则用聚四氟乙烯(PTFE)。

液氯汽化器及其在以后的管道系统使用的材料，与在干氯情况下使用的材料相同。

在氯化系统中，常温氯化塔往往采用硬质橡胶衬里、硬质聚

氯乙烯、萨冉树脂、聚酯树脂等衬里也被应用。美国北部有23家工厂用瓷砖衬里，聚酯树脂勾缝的防腐蚀方法取得了成功。

浆氯混合器可用316不锈钢、树脂或哈氏C合金。

Dc段的应用，增强了氯化段的腐蚀作用，因此在考虑氯化塔及其附助装备的防腐蚀时，要与二氧化氯漂白一样看待。在此情况下，硬质橡胶衬里就不能继续使用，聚氯乙烯、萨冉树脂、316不锈钢等也难以适应防腐蚀的要求。

氯化后洗浆机的洗鼓材料多用316、317、317L不锈钢制成，以硬质橡胶、萨冉树脂及聚酯树脂等作衬里，也有采用20Cr、25Ni、45Mo不锈钢的。近年来，由于Dc段的应用，漂白洗浆废水的循环利用以及漂白系统的封闭循环，氯化后的洗浆机将遭受到十分严重的腐蚀（高温、低pH值、高氯离子浓度等），因而洗鼓材料为高钼奥氏体不锈钢或钛所代替，同时传统用的不锈钢滤网也为塑料材料所代替。据报道聚偏二氟乙烯（PVF_2）编织而成的塑料网效果很好，不单是氯化后洗浆机，包括二氧化氯漂后洗浆机的各漂段洗浆机均可使用。

洗浆机的槽体可用混凝土槽，内衬瓷砖，用聚酯树脂勾缝，这一防腐蚀方法在国外许多浆厂从1940年起一直沿用到现在。

由于Cl_2+ClO_2气体的强腐蚀性，洗浆机的气罩材料也逐步推广采用强化聚酯树脂及乙烯基树脂等材料来制造。

洗浆机水封槽可采用与洗浆机槽体相同的防腐方法。用来输送或存放氯化段洗浆废水的管道或容器，目前已大多采用增强聚酯玻璃钢来制造，也有用PVF_2或PVF_2衬里的管道。

二、碱处理系统

由于氢氧化钠浓度的不同，它的腐蚀性也有很大的差别。温度不超过50℃，浓度不超过50%的情况下，可用低碳钢作为贮存槽罐，但应避免采用铜或铜合金。氢氧化钠浓度大于50%，温度超过50℃时就会腐蚀碳钢，此时需要用镍，但当浓度非常高时，

镍也会被腐蚀。

在日常使用的5～15%浓度下，一般的碳钢可以满足要求，在空气和液体接界部位以及加温处理时，可以用 OCr18Ni9 不锈钢作衬里材料。

碱处理塔在进行热碱处理的情况下，往往需要用 OCr18Ni9 或 SuS32 不锈钢作为衬里，也有用环氧树脂或呋喃树脂作为衬里的。据报道，北美一些浆厂的碱处理塔用钢壳内衬瓷砖、耐碱硅酸盐水泥勾缝的结构，在3%碱溶液和60～80℃温度下取得了满意的结果。洗浆机的槽体除用混凝土结构外，也可采用内衬瓷砖、硅酸盐水泥勾缝的方法。

碱处理塔的搅拌器、洗浆机、洗浆废水系统的水封槽、管道等经常用 OCr18Ni9 或 316 不锈钢制成。逆流洗涤使腐蚀性加强，因而需要改用耐蚀性更强的不锈钢如 317L 等。

三、次氯酸盐漂白系统

次氯酸盐漂白系统有碱和氯两个方面的腐蚀性问题，但由于漂白是在碱性介质中进行，所以腐蚀性要比氯或二氧化氯为轻。

石灰乳的调制，通常在混凝土槽中进行，石灰乳和稀氢氧化钠溶液的贮槽和管道，可采用碳钢或铸铁材料。泵一般用铸铁制成，内部重要部位可采用不锈钢。

由于氯的导入，次氯酸盐漂液制备系统存在着腐蚀问题。反应槽或吸收塔可采用内衬瓷砖及环氧树脂勾缝的混凝土结构，也有采用聚氯乙烯、萨冉树脂、橡胶等作为衬里的。但由于反应时温度的升高而对防腐材料造成危害，这是应该引起注意的。虽然说一般不在碱性介质中应用聚酯树脂，但在美国一些工厂的次氯酸盐漂液的制备和吸收系统中，玻璃钢(FRP)却得到了成功的应用。

次氯酸盐制备的反应槽或吸收塔也有用 OCr18Ni9 等不锈钢材料的。美国18家工厂用耐碱硅酸盐水泥砖及该水泥勾缝为反应槽的内衬料，在碱浓20%的情况下通以氯气，温度38～70℃，

pH9～14。从1962年安装到现在，效果很好。

次氯酸盐漂液的管道、贮槽等可用橡胶、聚氯乙烯、萨冉树脂、FRP等作为内衬。贮槽同样也有用耐碱硅酸盐水泥砖作为内衬的，使用良好。

次氯酸盐制备时氯气注入部位可采用萨冉树脂、玻璃、铅、氟树脂、FRP等作为防腐蚀材料。

次氯酸盐漂白塔可采用瓷砖或耐酸砖作为衬里，环氧树脂或硅酸盐材料作为勾缝材料的混凝土结构或者硬质橡胶衬里的钢制品。也有采用如316等不锈钢的。其它如氟树脂、聚酯树脂、聚丙烯以及萨冉树脂等也是可供选择的衬里材料。

其他设备和管道，可用0Cr18Ni9及316不锈钢，也有用瓷砖内衬、环氧树脂或硅酸盐水泥勾缝的，如洗浆机的网槽、水封槽等。泵可用内衬不锈钢的铸铁制成。

洗浆机网笼多用不锈钢(如316不锈钢)，滤网有用不锈钢，也有用塑料的。

四、二氧化氯漂白系统

二氧化氯具有爆炸性、毒性及高度的腐蚀性，因此在二氧化氯漂白系统中需要用最耐蚀的材料。

哈氏C合金、FRP、氟树脂、钛等都是在本系统中优先被考虑的防腐蚀材料。

二氧化氯制备系统中，氯酸盐溶液的贮槽和管道系统用SuS32，通常只有2～3年的寿命，玻璃、瓷砖和FRP是良好的内衬材料。

对硫酸，则根据它的浓度和温度，分别采用SuS32、33、35、36，AlS1317、哈氏C合金、Ni-Cr-Mo-Cu合金等，硬质聚氯乙烯、萨冉树脂等也可应用。对浓硫酸，可用铅或玻璃。

对湿态的二氧化硫，可采用类似氯化系统防腐蚀的各种不锈钢和塑料。

哈氏C合金、锆、钽等可以作为盐酸的耐腐蚀材料。酚醛树脂、呋喃树脂、环氧树脂、萨冉树脂、FRP、硬质聚氯乙烯，在不同浓度和温度下，均可考虑作为衬里材料。

选择制备二氧化氯反应器的防腐蚀材料时，必须考虑到硫酸、盐酸、氯酸盐、亚硫酸气体、氯化钠以及生成的二氧化氯和氯等各种腐蚀性物质，因此要求有极高的抗腐蚀性能。

由玻璃或铅作为衬里的钢反应罐，可以满足使用的要求，但目前 FRP 的应用也有取代上述反应罐的趋势。

采用盐酸还原法制备二氧化氯的反应罐中，可用钛作为反应罐的本体材料。

二氧化氯气体的发生和输出的管道系统，可用玻璃或玻璃衬里的钢管。FRP 和 PVF_2 在目前应用广泛，必要时也可以考虑用钛。反应罐废液排出的管道应采用与反应罐相同的耐腐蚀材料。PVF_2 管道的应用获得了良好的效果。据加拿大某纸厂报道在51℃下输送 93% 的 H_2SO_4、$NaClO_3$ 和 ClO_2 的管道，运转了 11 年尚未损坏，仍在使用之中。

二氧化氯吸收塔，早期采用瓷砖或耐酸砖作为衬里，目前几乎全部为玻璃衬里的钢结构或 FRP 和 PVF_2 所代替，也有采用钛材的。

从反应罐到吸收塔中间的管道如前所述可用内衬玻璃的钢管或玻璃管道，目前更多采用钛、FRP、PVF_2、PTFE 等作为管道材料。

从反应罐到吸收塔中间的洗涤塔，也可采用瓷砖或衬耐酸砖衬里、钛或 FRP。

液体二氧化氯可贮存在用耐酸砖作为衬里、聚酯树脂勾缝的贮槽中，也可用玻璃、FRP 作为衬里材料。萨冉树脂和硬质聚氯乙烯虽可作为衬里材料，但其使用寿命不长。

二氧化氯漂白系统中，从二氧化氯发生系统到漂白系统的输送管道可用玻璃、PVF_2、PTFE、FRP 或萨冉树脂、硬聚氯乙烯。

热浆和二氧化氯的混合器可以用衬玻璃的钢结构或钛材。据报道，由于二氧化氯溶液具有很强的氧化性，哈氏C合金也会受到腐蚀侵蚀。

美国有31家工厂自1965年以来用耐酸砖及聚酯树脂勾缝作为二氧化氯漂白塔的内衬材料取得了成功。这些塔可以是钢筋混凝土结构或钢结构，作为塔体和耐酸砖之间的中间衬里，采用了聚胺酯和胶乳之类的材料，以一定比例调制成胶泥涂抹于钢和混凝土的塔体上。多层涂层的厚度约为5mm，钢表面应用钢刷刷净，混凝土表面不宜过度光滑以增加附着力。这样一种弹性膜(Elastomeric membrane)上砌耐酸砖并用聚酯树脂勾缝的方法，是二氧化氯漂白塔的标准施工方法，这种结构也可用于二氧化氯溶液贮槽和二氧化氯反应罐的废液贮槽。

二氧化氯漂白塔也有采用SuS32、35、36、AlSI317、317L等不锈钢的，但应用寿命受到限制。目前已有不少漂白塔倾向于采用FRP和钛材，因为它们表现了优良的防ClO_2腐蚀的性能。

二氧化氯塔的搅拌器过去有用哈氏C合金的，但只有5年左右的寿命。现在几乎都改用钛制成。

塔顶的刮浆器过去多用SuS32、35、36以及AlSI317、317L，但由于气态ClO_2的强腐蚀性，目前大多采用钛材制成。安装于漂白塔顶部的扩散洗涤器也多用钛材制造。

二氧化氯漂白系统的管道材料可采用玻璃、PVF_2或钛衬里的钢管，也有用FRP和PTFE的。但使用各种不锈钢、硬质聚氯乙烯或萨冉树脂作为衬里的钢管的工厂还是不少的。

二氧化氯漂后洗浆机与氯化后洗浆机一样，过去多用不锈钢。但由于近年来洗涤废水的回用，温度的升高，有的工厂发现在使用3个月后洗鼓即产生点状腐蚀，故目前洗鼓多采用高钼不锈钢(20Cr、25Ni 4.5Mo)以及钛材作为防腐蚀材料。

洗浆机后洗涤废水的泵，也是按二氧化氯的腐蚀标准来选定材料的。高硅铸铁可以使用，但其寿命不长。

计量仪表与腐蚀介质接触的部位，可使用钛材。

五、过氧化氢漂白系统

过氧化氢漂白系统所用的结构材料，除考虑到材料本身的耐腐蚀性外，还要考虑到过氧化氢的无效分解。

防止过氧化氢腐蚀的结构材料以铝、瓷器、硬聚氯乙烯最为适宜，也有采用不锈钢、聚酯树脂及其它塑料制品的。必须避免使用铜、青铜、黄铜、铁、镁、铅和其它重金属及其合金。

过氧化氢贮槽以铝最好，SuS32、1Cr18Ni9 和内衬瓷砖用硅酸盐水泥勾缝的贮槽也可使用，较小容量的贮槽也有用硬质聚氯乙烯。

管道和贮槽一样，用铝或 SuS32，也有部分使用硬质聚氯乙烯，H_2O_2 溶液泵可用衬不锈钢的铸铁泵或用衬 PTFE 的 SuS32 泵。

计量槽和其它容器同样采用铝、SuS32、聚氯乙烯等材料。

氢氧化钠和硅酸钠的贮槽和管道用碳钢，泵用铸铁或 SuS27、SuS32 不锈钢，硫酸镁用 AlSI316 或 SuS32。

制备好的过氧化氢漂液是过氧化氢、硅酸钠、硫酸镁以及氢氧化钠的混合溶液，其贮槽用 SuS27、SuS32、AISI316、瓷砖、耐酸砖、聚氯乙烯橡胶等作为衬里。管道或泵用 SuS27、SuS32 或 AISI316。

漂白塔可采用与次氯酸盐漂白塔和碱处理塔相同的内衬材料，即瓷砖贴面，硅酸盐水泥勾缝。也有用 SuS27、AISI316 或耐酸砖衬里的。泵、管道用 SuS27 或 SuS32。

据报道，用 PVF_2 制成的容器，经受了高温下的 H_2O_2 和 ClO_2 侵蚀达 16 年之久仍能保持完整，突出地表明了 PVF_2 抗腐蚀的优越性。

六、氧气漂白系统

氧气漂白还处于发展阶段，有关的结构材料报道不多。阿勒斯曾在实验室范围内研究了奥氏体不锈钢在氧漂环境中的腐蚀现象，含有相当数量 Cl^- 的高浓碱液，在高温（130℃）和机械应力的情况下，奥氏体不锈钢有产生应力腐蚀破裂的可能。含有10g/L NaCl pH=11 的溶液，仅在含 Mo3.2%不锈钢表面产生点蚀而没有应力腐蚀破裂现象。含有 10g/L NaCl pH=13 时，在液相和气相都发生应力腐蚀破裂。在 0.3MPa 氧气中加入 5%容积比的一氧化碳能完全防止液相应力腐蚀破裂的产生。

七、连二亚硫酸盐漂白

当连二亚硫酸盐漂白系统的 pH 值为 4～6 时，含有 2～4% Mo 的 316 或 317 不锈钢成为所采用的标准防腐蚀材料。不含钼的镍铬钢，不能抵抗低浓度的连二亚硫酸盐及其降解化合物的腐蚀性。黄铜、青铜和蒙乃尔合金会被连二亚硫酸盐的降解化合物腐蚀。混凝土也会很快被连二亚硫酸盐所侵蚀。特别是在其盐浓度较高时，这种腐蚀更严重。木材可用于小型连二亚硫酸盐配制的漂白系统中。原因是木材有抵抗高浓度连二亚硫酸盐的侵蚀。

第五节　小孔腐蚀

氯离子很容易引起小孔腐蚀，为此专门进行阐述。

一、孔蚀的概念

若金属的大部分表面不发生腐蚀(或腐蚀是很轻的)，而只在局部地方出现腐蚀小孔并向深处发展，这种现象被称之为小孔腐蚀或简称为孔蚀或点蚀。

孔蚀时，虽然失重不大，但由于阳极面积很小，因而腐蚀速

度很快，严重时造成管壁穿孔，使大量的油、水、气漏失，有时甚至造成火灾、爆炸等严重事故。一般金属表面都可能产生孔蚀。镀有阴极保护层（Sn、Cu、Ni）的钢铁制件，如镀层不致密，则钢铁表面可能产生孔蚀。阳极缓蚀剂用量不足，则未得到缓蚀的部分成为阳极区，也将产生孔蚀。

二、孔蚀机理

孔蚀发生时，一般有一个诱导期。这是由于处于钝态的金属仍有一定的反应能力，即钝化膜的溶解和修复（再钝化）处于动态平衡。当介质中含有活性阴离子（常见的如氯离子）时，平衡受到破坏，溶解占优势。其原因是氯离子优先选择性地吸附在钝化膜上，把氧原子挤掉，然后和钝化膜中的阳离子结合形成可溶性氯化物，结果在新露出的基底金属的特定点上生成小蚀坑（孔径多数在 20～30μm）。这些小蚀坑便称为孔蚀核，也可理解为蚀孔生成的活性中心。

蚀核形成后，该特定点仍有再钝化的能力，若再钝化的阻力小，蚀核就不再长大，此时小蚀坑呈开放式。

从理论上讲，蚀核可在钝化金属的光滑表面上任何地点形成，随机分布。但当钝化膜局部有缺陷（金属表面有伤痕、露头位错等），内部有硫化物夹杂，晶界上有碳化物沉积等时，蚀核将在这些特定点上优先形成。

在大多数情况下，蚀核将继续长大。当孔蚀核长大至一定临界尺寸时（一般孔径大于 30μm），金属表面出现宏观可见的蚀孔，蚀孔出现的特定点称为孔蚀源。

在外加阳极极化的条件下，介质中只要含有一定量氯离子便可能使蚀核发展为蚀孔。在自然腐蚀的条件下，含氯离子的介质中有溶解氧或阳离子氧化剂（如 $FeCl_3$）时，亦能促使蚀核长大成蚀孔。氧化剂能促进阳极过程，使金属的腐蚀电位上升至孔蚀临界电位以上。

蚀孔一旦长成，为什么具有“深挖”的动力？孔蚀的过程是怎样进行的？现以不锈钢在充气的含氯离子的介质中的腐蚀过程为例加以说明（如图 2-12 所示）。

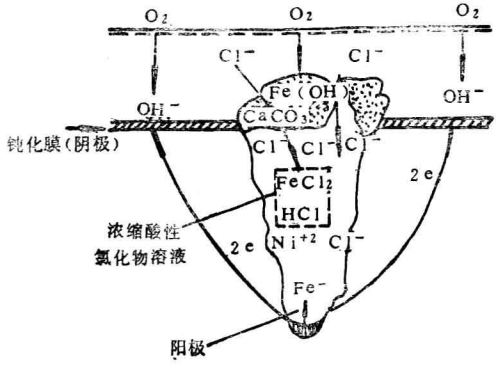


图 2-12　18-8不锈钢在充气NaCl溶液中孔蚀的闭塞电池示意图

蚀孔内的金属表面处于活态，电位较负；蚀孔外的金属表面处于钝态，电位较正，于是孔内和孔外构成一个活态-钝态微电偶腐蚀电池。电池具有大阴极-小阳极的面积比结构，阳极电流密度很大，蚀孔加深很快。孔外金属表面同时将受到阴极保护，可继续维持钝态。

孔内主要发生阳极溶解，除反应 $Fe \longrightarrow Fe^{+2}+2e$ 外，还有 $Cr \longrightarrow Cr^{+3}+3e$，$Ni \longrightarrow Ni^{+2}+2e$ 等发生。

若介质呈中性或弱碱性，孔外的主要反应为：

$$\frac{1}{2}O_2+H_2O+2e \longrightarrow 2OH^-$$

由图 2-12 可见，阴、阳极彼此分离，二次腐蚀产物将在孔口形成，没有多大的保护作用。

孔内介质相对于孔外介质呈滞流状态，溶解的金属阳离子不易往外扩散，溶解氧亦不易扩散进来。由于孔内金属阳离子浓度的增加，氯离子迁入以维持电中性，这样就使孔内形成金属氯化物(如 $FeCl_3$ 等)的浓溶液。这种浓溶液可使孔内金属表面继续维

持活态。又由于氯化物水解的结果，孔内介质酸度增加，酸度的增加使阳极溶解速度加快，加上受介质重力的影响，蚀孔便进一步向深处发展。

随着腐蚀的进行，孔口介质的 pH 值逐渐升高，水中的可溶性盐如 $Ca(HCO_3)$ 将转化为 $CaCO_3$ 沉淀。如果锈层与垢层一起在孔口沉积形成一个闭塞电池，闭塞电池形成后，孔内、外物质交换更困难，使孔内金属氯化物将更加浓缩，氯化物的水解使介质酸度进一步增加（Cr18Ni、Mo2Ti 不锈钢，孔内 Cl^- 离子浓度达6～12mo l/L，pH接近于零），酸度的增加促使阳极溶解速度进一步加快，结果，蚀孔的高速度深化可把金属断面蚀穿。这种由闭塞电池引起孔内酸化从而加速腐蚀的作用，称为“自催化酸作用”。自催化作用可使电池电动势达几百毫伏至 1 伏，加上重力的控制方向作用构成了蚀孔具有深挖的动力。因此不难理解，一台不锈钢设备一旦出现蚀孔，在短期内可以穿孔的事实。但应该指出，在实际过程中往往发现，只有少数蚀孔可以蚀穿金属截面，而大量蚀孔发展至一定深度后就不再发展了。碳钢表面上氧化皮的不连续性，或表面存在硫化物夹杂，可使它在含氯离子充气的水中产生孔蚀。图 2-13 表示碳钢的孔蚀机理示意。

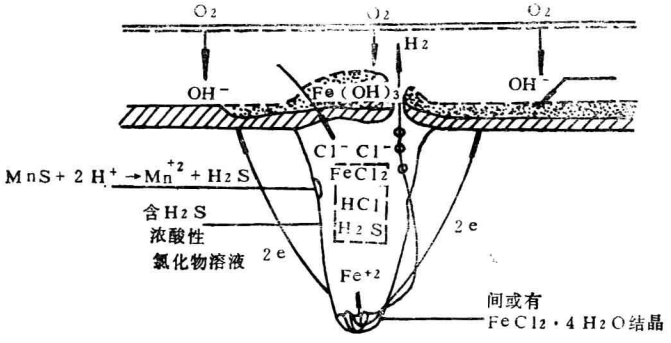


图 2-13　起源于硫化物夹杂的碳钢孔蚀机理示意图

它的特点是：孔口形成半球形腐蚀产物硬壳，阻止孔外的溶

解氧向孔内扩散，从而形成闭塞电池。图中表示孔内出现MnS夹杂物，它对蚀孔的形成起促进作用。硫化物（MnS）可按下式溶解：

$$MnS+4H_2O\longrightarrow Mn^{+2}+SO_4^{-2}+8H^{+}+8e$$

或生成 H_2S。产物使孔内介质酸化，加速阳极溶解。由于硫化物电位比基体金属为高，蚀孔在基体金属一侧发展，孔内生成（$Fe-Cl_2+HCl+H_2S$）的酸性浓溶液。孔外钢表面是阴极，发生氧还原反应。

三、影响孔蚀的因素

金属或合金的性质、表面状态、介质的性质、pH 值、温度和流速等都是影响孔蚀的主要因素。

具有自钝化特性的金属或合金，对孔蚀的敏感性较高，钝化能力越强则敏感性越高。

孔蚀的发生和介质中含有活性阴离子或氧化性阳离子有很大关系。

大多数的孔蚀事例都是在含氯离子或氯化物介质中发生的。实验表明，在阳极极化条件下，介质中只要含有氯离子便可使金属发生孔蚀，所以氯离子又可称为孔蚀的“激发剂”。而且随着介质中氯离子浓度的增加，孔蚀电位下降，使孔蚀容易发生。尔后又容易加速进行。

在氯化物中，以含有氧化性金属阳离子的氯化物如 $FeCl_3$、$CuCl_2$、$HgCl_3$ 等属于强烈的孔蚀促进剂。由于它们的金属离子电对的还原电位较高，即使在缺氧的条件下亦能在阴极上进行还原，起促进阴极去极化作用。

在碱性介质中，随 pH 值升高，使金属的 φ_b 值显著地变正。在酸性介质中，对 pH 值的影响有不同的看法，一些研究者发现随 pH 的升高，φ_b 稍有增加，另一些研究者则认为 pH 值实际上对 φ_b 值没有影响。

介质的温度升高使 φ_b 值明显降低，使孔蚀加速。

介质处于静止状态，金属的孔蚀速度比介质处于流动状态时为大。介质的流速对孔蚀的减缓起双重作用。加大流速（但仍处于层流状态），一方面有利于溶解氧向金属表面的输送，使钝化膜容易形成；另一方面可以减少沉积物在金属表面沉积的机会，从而减少发生孔蚀的机会。一台不锈钢泵，经常运转则孔蚀程度较轻，长期不使用则很快出蚀孔。由下述的试验得以证明：将 1Cr18 不锈钢试片置于 50℃，流速 0.13m/s 的海水中，1个月便穿孔，当流速增加到 2.5m/s 时，13 个月后仍无蚀孔。但当流速增加到出现湍流时，钝化膜经不起冲刷破坏，便会引起产生另一类型的腐蚀，即磨损腐蚀。

金属的表面状态对孔蚀亦有一定的影响。一般来说，光滑的和清洁的表面不易发生孔蚀，积有灰尘或各种金属的和非金属的杂屑的表面，则容易引起孔蚀。经冷加工的粗糙表面或加工后残留在表面上的焊渣、焊渣飞溅等，在这些部位上往往引起孔蚀。

四、孔蚀的控制

从孔蚀的内因出发，选用耐孔蚀的合金作为设备、部件的制备材料。以不锈钢为例，往钢中加入钼、氮、硅等合金元素或加入这些元素的同时提高铬含量可获得性能良好的钢种。实践证明：高铬量与高钼量相配合效果显著。耐孔蚀不锈钢基本上有三类：铁素体不锈钢，铁素体-奥氏体双相钢和奥氏体不锈钢。铁素体不锈钢以 0Cr18Mo2Ti 为代表，双相钢以 Cr20～25%，N^i 5～7%，Mo2～3%为代表，奥氏体不锈钢常用的有 00Cr18Ni2-Mo5 等。

从孔蚀的外因出发，尽量降低氯离子含量。对于循环体，可加入缓蚀剂，对缓蚀剂要求是增加钝化膜的稳定性或有利于受损的钝化膜得以再钝化。例如在 1mol/L NaCl 溶液中加入 0.4～0.5g/L 的 $NaNO_2$，可以完全抑制 0Cr18Ni9 不锈钢的孔蚀。没

有 $NaNO_2$ 时，几小时后便发生孔蚀。但 $NaNO_2$ 属阳极性缓蚀剂，必须保证添加量。

设备加工后进行钝化处理，也可减缓孔蚀。

采用外加电流法阴极保护可抑制孔蚀，但应把金属的电极电位控制在保护电位以下。

第三章　造纸设备的腐蚀与防护

造纸机是纸厂的心脏，近年来纸机发展的抄速越来越高，幅宽越来越宽，一个纸厂的产量依靠一、两台纸机就能满足。如果因为腐蚀问题而影响到纸机的运转，那就会造成减产、停产等严重问题。

造纸机是一台综合性多功能机械，它的各部分的环境条件均不相同。例如，纸机网部为常温，而浆液中的化学成分比较复杂，压榨辊受应力较强，而干燥部温度又较高。纸机上使用的材料种类也很多，包括碳钢（骨架等）、铜（网、辊等）、不锈钢（辊）、铸铁（压榨辊、烘缸等）、塑料（网）。还可能有铝、陶瓷等。因此纸机不同部分的腐蚀状况和腐蚀原因是不同的。

第一节　流浆箱和铜网

一、流　浆　箱

流浆箱通常使用不锈钢材料，流浆箱的不锈钢板常发生点蚀，主要由以下三种因素引起：(1) 局部聚集腐浆及纤维沉积物；(2) 缺乏适当的钝化；(3) 漏泄电流促进流浆箱的点蚀。其中第(1)种原因引起的腐蚀最普遍。

微生物污垢、纤维、填料及有机或无机盐的沉积物都能促使不锈钢板发生点蚀。生物有机体分泌的新陈代谢产物也促使沉积。分泌物包含有机及无机酸，在沉积物下会导致浓差电池的产生。

沉积物下面的金属表面，由于缺氧成为阴极，因此产生很强的腐蚀性，会蚀穿金属。FeS 沉积物在硫酸盐还原菌的存在下引起微生物腐蚀。其反应过程如下：

$$4Fe+2H^{+}+SO_4^{-2}+2H_2O\xrightarrow{\text{细菌}}FeS\downarrow+3Fe(OH)_2\downarrow$$

硫酸盐还原菌适宜的温度范围为 35～55℃，pH 值为 4.2～10。硫酸盐还原菌是厌氧的。只有在无氧条件下才存在，在腐浆和纤维沉积物下容易形成厌氧条件。

防止流浆箱不锈钢板发生点蚀的方法就是定期进行清洗，除去沉积物。

二、铜　网

铜网常见的腐蚀为点蚀、脱锌以及表面均匀腐蚀。含 Cl^{-}、SO_4^{-2} 的高温酸性白水促进铜网的腐蚀。此外，还有游离氯也增加腐蚀。网的黄铜纬线比较容易发生脱锌，脱锌后的黄铜线的抗张力、延性都大大降低，但从网的表面上不易看出。脱锌的腐蚀速度和深度受很多因素的影响，包括温度、pH 值及浆料的导电性等。铜网的腐蚀除影响网本身的寿命外，由于腐蚀或磨损作用会造成铜粒子从网面上脱落，脱落的铜粒子被浆料带到烘缸上、铜粒子沉积在铁制烘缸的表面上，在导电溶液中造成局部电偶腐蚀。

浆料中如添加阳离子淀粉、聚合物等添加剂，起缓蚀作用。此外还可添加巯基苯丙噻唑等有机缓蚀剂，可有效降低铜网的腐蚀。这些缓蚀剂最好加在回网辊的喷淋水中，在铜网上形成一层强而韧的薄膜，从而阻碍浆料或白水对铜网的腐蚀。

使用塑料网解决了网的腐蚀问题，但使真空伏辊的腐蚀加重了。因为铜网和真空伏辊相接触时，铜网作为阳极容易被腐蚀，使真空伏辊受到保护，而使用塑料网时，相对铜网使真空伏辊失去保护作用，因而容易产生孔内的点蚀。

第二节 真 空 辊

纸机上有多种真空辊，如真空伏辊、真空压榨辊等。这些真空辊的构造和所接触的环境均很相似，因此腐蚀状况和发生腐蚀的原因也基本相同。

真空辊的辊壳用青铜或不锈钢制造，接触的介质是湿纸和白水，都承受循环应力载荷，其中真空压榨辊受载荷最大。

铜辊比不锈钢辊的耐蚀性差，特别是容易发生局部脱锌，危害很大，所以近年来真空铜辊逐渐被真空不锈钢辊替代，但真空不锈钢辊也不能完全避免腐蚀的危害。

真空辊出故障的原因很多，都与腐蚀有关，其中主要原因是由于腐蚀和循环载荷引起的疲劳腐蚀，很多情况下，疲劳腐蚀的裂纹起源于点蚀。当点蚀发生后，在点蚀缺口处的边缘会产生应力集中，在集中应力的作用下很容易使真空辊产生裂纹。

不锈钢真空辊发生点蚀的原因主要是由于在辊壳表面特别是在吸水孔中非常容易沉积腐浆和纤维沉积物，在沉积物下面极易产生细菌活动，从而引起真空辊的生物腐蚀，腐蚀机理与流浆箱不锈钢板的生物腐蚀过程相同。

控制真空辊腐蚀的方法有以下几点：(1) 及时清除真空辊表面，特别是吸水孔内的沉积物；(2) 加入控制或消灭微生物的化学药品，但应注意，这类化学药品通常都有一些毒性，应谨慎使用；(3) 控制适当的温度和 pH 值，抑制微生物的活动；(4) 使用适当的有机缓蚀剂（如巯基苯丙噻唑），使用时应直接将缓蚀剂溶液喷淋到辊子表面上，方能取得更有效的缓蚀效果。

第三节 封闭白水系统引起的腐蚀

白水的腐蚀性随白水循环程度的增多而增强。白水封闭循环

使用会产生以下影响：(1) 使水温上升，温度升高化学反应速度加快，金属的腐蚀速度相应加快。如果温度保持在35～55℃范围内，则细菌活动增强，从而也使生物腐蚀大大增加。当温度高于60℃时，细菌的活性在高温下受到抑制，造纸设备的生物腐蚀相对减弱。(2) 随白水不断地循环，白水中的各种有害离子（如Cl^-、S^{-2}等）含量也不断积累增加，增强了白水的腐蚀性；(3) 循环白水的pH值较低（一般为4.0～7.0），使腐蚀加速；(4) 白水中的钙、镁、钡等离子也不断积累增加，使设备更易结垢，因此增加了发生局部腐蚀的可能。

表3-1为纸机不同部位的白水对碳钢和不锈钢的腐蚀数据。

表 3-1　纸机不同部位的白水对碳钢和不锈钢的腐蚀数据

在纸机上的位置（生产薄纸）	白水		腐蚀率(mm/a)	
	pH值	温度(℃)	软钢	304号不锈钢
白水坑	7.4～7.8	22.2	0.71～9.5	0.0033
白水盘	4.5～6.7	22～45	1.66～1.74	0.006～0.0084
白水盘	4.5～6.7	35～49	2.95	0.0152～0.0193
湿纸页	7.8	30	1.28	0.0053
白水排出	6.0	30	4.48	0.03
白水回收	6.1	30	5	0.012
真空泵出口	6.6	40.5	1.67	0.0058

第四节　烘　　缸

生产纸品种不同，浆中添加的化学药品是不同的。另外，洗浆系统洗浆不干净，在上网的浆中还带有蒸煮时的残药，如S^{-2}、SO^{-}_{3}等，这些化学药品有些浓度较高，如硫酸铝、松香等，有些较低，如Cl^-、SO^{-}_{3}等，但在烘缸表面，温度较高，因此加速了它们对烘缸表面的腐蚀。另外烘缸表面的湿气又是一个腐蚀源。通过对许多纸厂的调查，大部分烘缸一年就该进行磨缸，有些腐

蚀严重的工厂，半年就须磨缸。

烘缸除了腐蚀造成表面不光滑、平整外，另一个原因是纸浆中夹杂的杂质对烘缸的磨损和刮刀材质的不均匀使烘缸表面划痕。

出现了烘缸的腐蚀或磨痕，大多数纸厂采用磨缸，这对短期的解决是可行的，要长期的解决上述问题，建议在烘缸表面喷涂不锈钢，不锈钢材料可选耐蚀、耐磨的材料。金属喷涂工艺在后章叙述。

第五节　电偶腐蚀

由于不同机械性能的需要，造纸机上采用了不同种类的材料，例如铜、铸铁、普通碳钢、橡胶、不锈钢等等。这些不同种类的材料连接就构成了腐蚀电偶。形成电偶后，一种材料加速腐蚀，而另一种相对减缓了腐蚀。



图 3-1　电偶腐蚀示意图

异种金属在同一种介质中接触。由于腐蚀电位不相等有电偶电流流动，使电位较低的金属溶解速度增加，造成接触处的局部腐蚀，而电位较高的金属，溶解速度反而减慢，这就是电偶腐蚀，也称之接触腐蚀或双金属腐蚀（如图 3-1）。它实质上是由两种不同的电极构成的宏观原电池的腐蚀。

电偶腐蚀的现象很普遍，例如造纸车间的铜网与铁的笼架之间，铜的电位较正，因此它们在浆液中相接触时，加速了铁架的腐蚀速度。

有时，两种不同的金属虽然没有直接接触。但在意识不到的情况下也有引起电偶腐蚀的可能。例如循环冷却水系统的铜零件。由于腐蚀下来的铜离子可通过扩散而在碳钢设备表面上进行沉积，而沉积疏松的铜离子与碳钢之间便形成了微电偶腐蚀电池，

结果引起碳钢设备严重的局部腐蚀（如腐蚀穿孔）。这种现象归因于构成了间接的电偶腐蚀，可以说是特殊条件下的电偶腐蚀。

在实际工作中，碰到异种金属直接接触或者可能间接接触的情况下，应该考虑是否会引起严重的电偶腐蚀问题，尤其是在设备的结构设计上要特别引起注意。

一、电偶腐蚀的原理

异种金属在同一种介质中接触，为什么会导致腐蚀电位较低的金属加速腐蚀？设有两块表面积相等的金属M_1和M_2，它们分别放入含去极化剂为H^+的同一介质中，这两块金属便各自发生氢去极化腐蚀。金属上发生的共轭反应是：

$$\begin{cases} M_1 \rightleftharpoons M_1^{+2} + 2e \\ 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \end{cases} \qquad \begin{cases} M_2 \rightleftharpoons M_2^{+2} + 2e \\ 2H^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 \end{cases}$$

反应处于活化极化控制，即服从塔菲尔关系。从图 3-2 可见，M_1的自溶解电流是i_{c_1}，M_2的自溶解电流是i_{c_2}。

设M_1的腐蚀电位比M_2的低，当把两块金属在介质中直接接触时，便构成了一个宏观的电偶腐蚀电池，M_1成为电池的阳极，M_2成为电池的阴极。设此时溶液间的IR降可以忽视。由于有电偶电流从M_2流向M_1，两极便向相反方向极化：M_1发生阳极极化，M_2发生阴极极化。当极化达到稳定时，两条极化曲线的交点所对应的电位φ_C是偶对的混合电位，对应的电流i_C，便是偶对的电流。此时，M_1的溶解电流便从i_{c_1}增加到i_{c_1}。这说明偶合后M_1的溶解速度比单独存在时增加了；M_2则相反，它的溶解电流从i_{c_2}下降到i_{c_2}，说明偶合后的溶解速度比单独存在时下降了。

由以上分析表明，在电偶腐蚀电池中，腐蚀电位较低的金属由于和腐蚀电位较高的金属接触而产生阳极极化，其结果是溶解速度增加；而电位较高的金属，由于和电位较低的金属接触而产

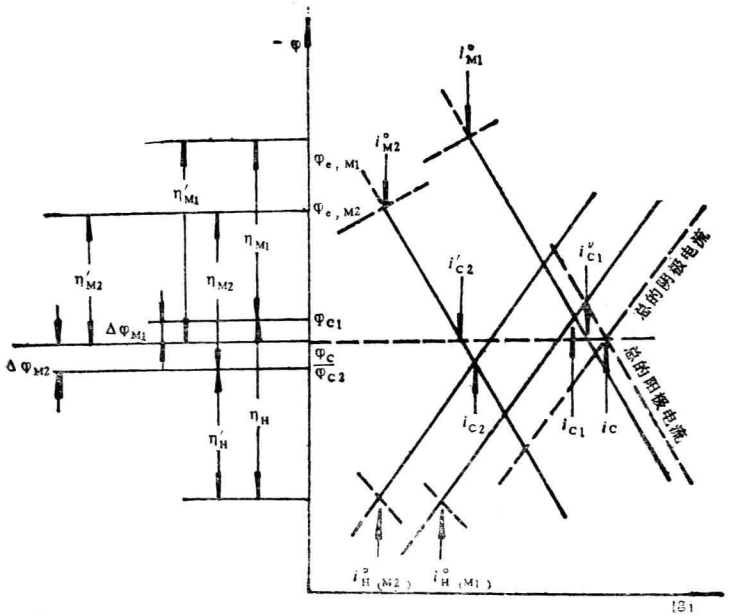


图 3-2　两种腐蚀金属构成短路腐蚀电池的作用情况

（假设它们的有效面积相等）

$i^{o}_{M_1}$——M_1的交换电流密度；　$i^{o}_{M_2}$——M_2的交换电流密度；

$i^{o}_{H}(M_1)$——还原反应在M_1上进行时的交换电流密度；

$i^{o}_{H}(M_2)$——还原反应在M_2上进行时的交换电流密度

生阴极极化，结果是溶解速度下降，即受到了阴极保护，这就是电偶腐蚀的原理。在电偶腐蚀电池中，阳极体金属溶解速度增加的效应称为接触腐蚀效应；阴极体溶解速度减小的效应，称为阴极保护效应；两种效应同时存在，互为因果。

二、电偶序与电偶腐蚀倾向

异种金属在同一介质中相接触，哪种金属受腐蚀，哪种受保护，阳极体金属的腐蚀倾向有多大，这些都是热力学方面的问题。要回答这些问题，能不能利用它们的标准电极电位的相对高低作

为判断的依据？现以铝和锌在海水中的接触为例。若从它们的标准电极电位来看，铝是－1.66V，锌是－0.762V，二者组成偶对，铝为阳极，锌为阴极，所以铝受到腐蚀，锌被保护。但事实则刚好相反，锌受到腐蚀，铝则受到保护。判断结果与实际不符，原因是确定某金属的标准电极电位的条件与海水的条件相差很大。如铝在3%的 NaCl 溶液中的腐蚀电位是－0.60V，锌的腐蚀电位是－0.83V，所以二者在海水中接触，锌是阳极受到腐蚀，铝是阴极受到保护。由此可见，当我们对金属在偶对中的极性作出判断时，不能以它们的标准电极电位作为判据，而应该以它们的腐蚀电位作为判据，否则将会出现错误的结论。具体的来说，可查金属（或合金）的电偶序来作出热力学上的判据。所谓电偶序，

表 3-2　　某些金属在海水中的电偶序

镁	电位负端
镁合金	（阳极性）
锌	↑
铝	
镉	
杜拉铝（硬铝、飞机合金等）	
铸铁、软钢	
铁铬合金（活化态）	
高镍铸铁	
18—8型不锈钢（活化态）	
锡焊条	
铅	
锡	
因科镍（镍铬铁合金）（活化态），镍（活化态）	
银焊条	
1Cr13不锈钢（钝化态）	
18--8型不锈钢（钝化态）	
银	
钛	↓
石墨	电位正端
金	（阴极性）
铂	

就是根据金属（或合金）在一定条件下测得的稳定电位的相对大小排列的表。表 3-2 为金属在海水中的电偶序。

金属的电偶序，除了海水为介质的电偶序外，还有以土壤为介质的电偶序。电偶序中，通常是只列出金属稳定电位的相对关系，而不把每种金属的稳定电位值列出，其主要原因是介质的温度、pH 值、成分及流速等都很不稳定，所测出的数据在一个范围内波动，重现性较差，加上测试方法的不同，所测的数据相差较大。但表中所列出的金属上下关系可以定性的比较出金属的腐蚀倾向。这对我们从热力学上判断金属在偶对中的极性和阳极体的腐蚀倾向有参考价值。

必须指出，利用电偶序来判定金属在偶对中的极性和腐蚀倾向时，仅仅是根据它们之间的相对电位差，利用热力学数据预期腐蚀发生的方向和限度而已，顶多也只是把每种金属单独存在时其表面膜的状态对电位的影响包括在内，而没有涉及腐蚀速度问题，即未考虑动力学问题。有时两种金属的开路电位虽然相差很大，但偶合后阳极体的腐蚀速度不一定很大。这是因为腐蚀电流的大小、方向不能单由推动力来决定，主要是由极化因素来决定。例如偶对的阴、阳极面积比、表面膜状态、腐蚀产物性质以及介质的流速等对极化的影响都很大。所以，在腐蚀过程中，由于上述因素的影响，与腐蚀开始相比，偶对中的极性甚至可与原来的极性倒转。如 18-8 不锈钢（钝态）和铜，两者在电偶序中的位置相距不大。当 18-8 不锈钢和铝在海水中接触，以及铜和铝在海水中接触时，这两对的电位差相差不大。但由于不锈钢表面有一层钝化膜，引起很大的欧姆电位降。故它和铝接触时，没有起到强阴极体的作用，结果对铝的腐蚀只引起到很小的加速作用。铜和铝的接触情况就不同，铜为铝提供了一个强阴极体，结果使铝产生了非常严重的电偶腐蚀。电偶腐蚀的电极过程是异常复杂的，腐蚀发生和腐蚀速度的大小主要是由极化因素决定的，只有把热力学因素和动力学因素结合起来研究才能得出全面性的结论。

三、影响电偶腐蚀的因素

1．面积比

偶对中的阴极和阳极的面积的相对大小，对腐蚀速度影响很大。从图 3-3 可见，在一般情况下，偶对的阴极对阳极面积比值的增加，作为阳极体的金属腐蚀速度也增加。

阴、阳极面积比对阳极的腐蚀速度影响可以这样来解释：在氢去极化时，腐蚀电流密度为阴极极化控制的条件下，阴极面积越大，阴极电流密度越小，阴极上的氢过电位就越小，氢去极化速度亦越大，结果阳极的溶解速度增加。在氧去极化腐蚀时，其腐蚀电流密度为氧扩散控制的条件下，若阴极的面积相对增加，则溶解氧可更大的抵达阴极表面进行还原反应，因而扩散电流增加，导致阳极的加速溶解。

从生产实际来看，不同金属偶合起来，在不同的电极面积比下，对阳极的腐蚀速度就有不同的加速作用。如图 3-4 (a)，表示钢板用铜铆钉铆接，图 3-4 (b) 表示铜板用钢铆钉铆接。前者属于大阳极-小阴极的结构，后者属于大阴极-小阳极的结构。从

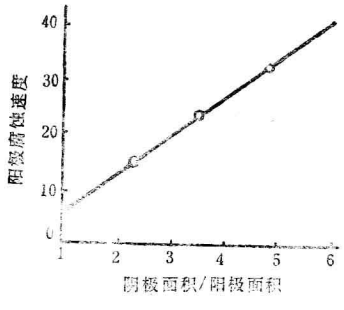


图 3-3　电极面积比对阳极腐蚀速度的影响

注：阳极腐蚀速度单位为 $mg/(dm^2 \cdot d)$

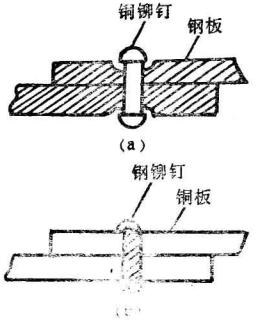


图 3-4　阴、阳极面积比不同的连接结构

防腐的角度考虑，大阴极-小阳极的连结结构是危险的，因而它可使腐蚀电流急剧增加，连接结构很快受到破坏。而大阳极-小阴极的结构则较为安全。因为阳极面积大，阳极溶解速度相对减小，不致于短期内引起连接结构的破坏。

违背上述简单原理常常会造成代价高昂的损失。例如，一家工厂在一项主要扩建计划中安装了几百个大槽。大部分旧槽是由普通钢制的，内壁用酚醛烤漆涂盖。处理的溶液对钢的腐蚀性不大，但产品污染是主要考虑的问题。底部的涂层由于机械磨损而破坏，需要定期维修。为了改进这种情况，在新槽的软钢底上衬了 18-8 型不锈钢。槽顶和壁是钢制的，壁和衬不锈钢的底焊接，如图 3-5 所示。壁同样用酚醛漆涂盖，焊缝下面只有一小部分不锈钢有涂料涂盖。

新厂开工只有几个月，由于槽壁穿孔，槽就不能用了。大多数的孔是在图 3-5 中焊缝上面 50mm 的区带内。如果就侧壁的腐蚀来说，有些全部钢制的槽用了 10～20 年之久，并未发生过问题。

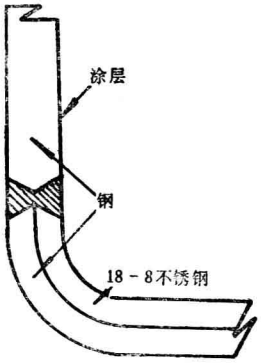


图 3-5　钢和、不锈钢槽焊接结构详图

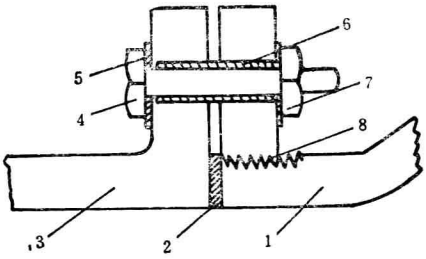


图3-6　法兰连接的正确绝缘

1—阀；　2—垫片；　3—管；　4—螺栓；　5—绝缘垫片　6—绝缘套筒；　7—螺母；　8—丝扣法兰盘

上述事故的原理如下：一般的讲，所有的涂层都是可渗透的，并且可能含有某些缺陷。例如这种酚醛烤漆涂层在二次蒸馏水中

使用就不行。新槽的失败是由于不利的面积效应。在侧壁软钢板上产生了小阳极。阳极区与不锈钢底的大表面有良好的接触。阴极面积和阳极面积比几乎是无限大，以致于引起非常高的腐蚀率，约达每年 25mm。

有趣的是这家工厂宣称槽子的破坏是由于焊缝附近涂料施工不好。他们要求施工者再次涂漆，这次要喷砂清除粘附的醛酚涂料，比原来只喷去锈的费用更大。但是仍然很快的就发生了腐蚀破坏。

这家工厂进行了腐蚀试验证明了电偶腐蚀并非重要，试验是在沸腾的溶液中，用面积相同的试样。溶液进行煮沸是为了加速试验，但是沸腾却将溶解的气体赶走了，实际上降低了环境的侵蚀性。因此这种实验证明不了实际存在的电偶腐蚀危害。后来将不锈钢底也用料涂上，使暴露的阴极面积减小，这个问题才得到解决。

另一家工厂使用同样的溶液，但由于一个青铜人孔盖没有涂漆，使涂层很快破坏。这家工厂进行了比较试验，将两个大槽并列，在实际使用中考验，唯一的已知变量是青铜盖——一个涂漆，一个不涂漆。试验清楚的表明，加速损坏的是由于青铜不涂漆的缘故。

这些例子说明了有关涂料的一项原则。如果二种不同金属接触，其中之一要涂漆，则应涂较贵的或较耐蚀的金属。这说来似乎难以叫人置信，但上述情况确实能够澄清这一点。

2．介质的电导率

当金属发生全面腐蚀时，一般来说，介质的电导率高，金属的腐蚀速度大，介质的电导率低则金属的腐蚀速度小。但对电偶腐蚀而言，介质电导率的高低对阳极金属的腐蚀程度的影响就有所不同。如某金属偶对在海水中发生电偶腐蚀，由于海水的电导率高，两极间溶液的电阻小，所以，溶液的欧姆压降可以忽略，电偶电流可分散到离接触点较远的阳极表面，阳极所受的腐蚀较为“均匀”。如果这一偶对在普通软水或普通大气下发生电偶腐蚀，

由于介质的电导率低，两极间引起的欧姆压降就大，腐蚀便会集中在离接触点较近的阳极表面上进行，结果相当于把阳极的有效面"缩小"，使阳极的局部表面上溶解速度变大。这种情况在飞机结构上尤其不能忽视。因个别零件的特殊功能需要，不得不采用合金的复合结构时，在不同合金的相互接触的情况下，如果误以为介质的电导率低，而不采取有效的防止电偶腐蚀的措施，有时就造成严重的飞行事故。

四、电偶腐蚀的控制

在设计设备或部件时，选材方面尽量避免由异种金属（或合金）相互接触。若不可避免时，应尽量选取在电偶序中位于同组或位置相隔较近的金属（或合金）。

在设备的结构上，切忌形成大阴极-小阳极的不利防腐的面积比。

若已采用不同腐蚀电位的金属材料相接触的情况下，必须设法对接触面采取绝缘措施，但一定要仔细检查是否已真正的绝缘。在这方面常见的错误是对于螺杆连接。如管和阀之间两个法兰盘的连接，管可能为钢或铅，阀则是另一种材料。往往以为螺杆头和螺帽下面的电木垫片可将两部分绝缘，但实际上螺杆杆部却和两个法兰盘都接触，解决这个问题的方法是给螺杆套一个塑料管，加上垫片，螺杆就和法兰盘完全绝缘。图 3-6 示出了螺杆连接的正确绝缘方法。另外的方法是使用绝缘带和涂料以增高电路的阻力。

对于不允许接触的小零件，必须装配在一起时，也可采用表面处理的方法。如对钢件的"发蓝"、表面镀锌，对铝合金表面进行阳极氧化，这些表面膜在大气中的电阻较大，亦可减轻电偶腐蚀的作用。

另外，设计时还可安装一块比电偶接蚀的两种金属都更负（更不耐蚀）的第三种金属，把容易更换的部件做为阳极，并使厚度加大，以延长寿命。

第四章　碱回收设备的腐蚀与防护

在碱回收时，黑液首先要蒸发浓缩。由于黑液的浓缩，腐蚀性介质浓度增加。在燃烧段生成的含硫气体如硫化氢、硫醇等以及熔融盐对碱回收设备都会造成严重的腐蚀。在历史上，芬兰、瑞典某些厂发生了碱回收炉气侧严重腐蚀的先例。碱回收炉内的燃烧气体含有硫化氢、二氧化硫及碱熔融物等腐蚀物质腐蚀水冷壁管、水冷屏管、凝渣器及半水冷炉膛的水冷夹套、溜槽等，使其腐蚀破裂后，水从裂纹进入炉膛引起爆炸，危及职工的生命安全。为了降低碱回收炉及其碱回收设备的维修费用，避免发生设备事故和人身伤亡，需要对碱回收系统的腐蚀问题进行调查研究，以寻找产生腐蚀的原因及对策。

第一节　蒸发设备的腐蚀与防护

一、蒸发设备所处的介质与环境

蒸发的目的是准备浓黑液供给燃烧系统进行燃烧。蒸发可分为一段或两段进行。通常蒸发的第一段是在多效蒸发器中进行，第二段是在烟气与黑液直接接触的蒸发器中进行，一般采用圆盘蒸发器或旋风蒸发器。

黑液与蒸煮后残液的化学成分相同，不同的蒸煮方法，黑液的成分是不同的。对碱法和硫酸盐法制浆系统，黑液的主要部分有：固形物（植物纤维溶出的木素、半纤维素，总硫、总碱等）、有机物（有机酸、甲酸、乙酸、硫醇、硫醚等）、无机物（硫酸

表 4-1　　不同制浆原料黑液主要成分

成分	原料	红松	落叶松	马尾松	蔗渣	荻	苇	稻草	麦草
固形物（%）	有机物	71.49	69.22	70.33	68.36	66.90	69.72	68.70	69.00
	木素	29.20	30.40	26.18	23.40	—	29.60	—	23.90
	挥发酸	5.61	7.95	8.00	11.08	11.61	8.80	15.10	9.40
	无机物	28.51	30.78	29.67	31.64	33.10	30.28	31.30	31.00
	总钠	21.80	23.20	22.80	24.19	—	21.30	—	—
	总硫	2.88	2.51	2.90	2.59	—	2.08	—	—
	总碱	25.60	22.08	25.80	19.20	28.40	25.65	—	28.20
	硫酸钠	1.84	1.03	1.79	1.86	1.56	2.84	—	—
	二氧化硅	0.21	0.58	0.22	2.36	2.38	2.68	4.71	7.48
有机物（%）	木素	41.00	43.90	37.00	34.10	—	42.40	—	34.60
	挥发酸	7.84	11.48	11.35	16.20	—	12.68	17.70	13.30
	其他	51.16	44.62	51.62	49.70	—	45.02	—	52.70
无机物（%）	总碱	89.60	90.60	87.00	60.80	77.40	85.00	—	—
	硫酸钠	3.64	1.89	2.25	3.30	—	5.30	—	—
	二氧化硅	0.75	1.89	0.75	7.44	5.44	8.83	15.00	23.90
	其他	6.01	7.51	10.00	28.46	—	0.87	—	—

注：无机物、总碱、硫酸钠均以氢氧化钠计。除麦草为烧碱法外，其余均为硫酸盐法。

钠、二氧化硅、氢氧化钠等)、溶解氧。

不同的制浆原料黑液的成分也是不同的。表 4-1 列举的是碱法蒸煮时不同原料黑液主要成分。

黑液蒸发时，产生二次蒸汽。二次蒸汽中含有大量的有机酸、硫化物。NaOH、Na_2SO_4 等碱性物质不能挥发，在二次蒸汽中不存在这些碱性物质，因此二次蒸汽具有很大的腐蚀性。

蒸发器列管内为黑液腐蚀，列管外为二次蒸汽腐蚀，因此蒸发器所处的环境相当恶劣。蒸发时，温度较高，黑液处于沸腾状态，这比常温下黑液的腐蚀厉害得多。

亚铵法制浆所得的黑液综合利用时，也进行黑液的浓缩，由于黑液中含有一定的亚硫酸根，使得设备腐蚀比碱法黑液对设备腐蚀严重。

二、蒸发设备的腐蚀

凡接触二次蒸汽及冷凝水的部位都有严重的腐蚀。最常见的是疏水器腐蚀而漏汽；蒸发器的分离室优先接触到二次蒸汽，因此它的腐蚀相对较严重。

通过对蒸发器剖析，管式蒸发器的液面部分有严重的腐蚀，这种腐蚀被认为是液面腐蚀所致，因为液面上部为汽相，下部为液相，两相中腐蚀介质浓度不同，构成浓差电池，加速了腐蚀。另外，黑液和蒸汽流速较高的部位（如加热管上端、黑液的进口处、分离器的下部等）腐蚀较严重，这些部位除了酸性介质的腐蚀外还有冲刷磨蚀的作用。

多效蒸发器后效的腐蚀比前效的严重，这主要是后效的黑液浓度较浓，腐蚀介质的浓度较高所致。

三、防止蒸发设备腐蚀的方法

1. 选择耐蚀材料

选择耐蚀材料是最有效的防腐蚀方法。多效蒸发器，不同的

效数，黑液的浓度、温度、pH值 等各不相同，介质的腐蚀性不同，因此各效之间可选用不同的结构材料。一般在处理低温、稀黑液时，蒸发器可采用普通碳素钢。在处理浓黑液的蒸发器通常采用不锈钢蒸发器，这是由于浓的黑液对普通碳钢腐蚀很厉害。目前，厂方已趋向全部蒸发器选不锈钢材料，这种不锈钢大多数为镍不锈钢，这样可使设备备件有互换性、通用性，维修简单。

在填充式黑液氧化设备中的两段除尘器，第一段为酸性除尘，使气体与漂白车间的含氯废水及气态氯接触，含硫气体被氯吸收；第二段为碱性除尘，使用漂白车间的碱性废水中和气体中的过剩氯气和酸性气体。这两段的介质都有腐蚀性，因此，除尘器需用挂胶钢板或玻璃纤维增强树脂制造，以保证良好的耐腐蚀性能。

2．介质处理

近年来，一些纸厂采用黑液氧化处理，氧化黑液中的硫化钠，可以减轻蒸发器的腐蚀；同时，氧化处理可以减少硫损失，提高碱回收率和减少臭味等作用。但是，黑液氧化生成的硫代硫酸盐也会促进设备的腐蚀，这应引起重视。因此，要严格控制氧化时的 pH 值，以尽量减少生成硫代硫酸盐。

3．改进结构设计

合理改进蒸发器的结构，可以减缓腐蚀。例如，某些厂改进蒸发器的煮沸器结构，以便彻底地排出不凝气，增大传热系数，减轻加热管的腐蚀。

四 蒸发器的清洗

蒸发器加热管容易结垢，这不仅会降低蒸发能力（一般每毫米垢层会降低热效率 6～7%），而且垢层是脆性的，如果产生裂纹，腐蚀性液体渗入垢层下面会构成缝隙腐蚀，同时液体汽化产生的应力可能造成加热管的应力腐蚀开裂。因此，必须对垢层给予及时清除，但清除不当，会造成蒸发器的腐蚀，根据纸厂实际，这里介绍几种除垢方法。

1．高压水冲洗

这种方法属机械清洗法，用高压水冲击垢层，令垢层剥落。这种清洗方法不腐蚀管道。目前许多纸厂采用此方法。

2．化学清洗

高压水冲洗的缺点是水的压力较大，必须有专门的清洗设备。化学清洗在常温、常压下即可进行，因此，有不少厂家选用化学清洗方法。

过去化学清洗是采用硝酸、盐酸进行清洗，为了防止酸液腐蚀设备，向酸液中加一定量的缓蚀剂，用的缓蚀剂为若丁或乌洛托品。若丁的主要成分为邻二甲苯硫脲，其分子式为$(CH_3)_2 \cdot C_6H_3NHCS \cdot NH_2$，乌洛托品主要成分为六亚甲基四胺，分子式为$(CH_2)_6N_4$。化学清洗的优点是大大缩短了除垢时间，减轻了劳动强度，并有较好的除垢效果，只要酸液浓度和缓蚀剂量

表 4-2　　化学清洗配方

材质	酸洗液			缓蚀剂		酸洗时间
	名称	浓度(%)	温度(℃)	名称	浓度(%)	(h)
20号钢	硝酸	5.1	50	若丁	6.2	2
不锈钢	硝酸	6.4	50	若丁	6.2	4
20号钢	硝酸	7	40	乌洛托品	0.3	5
				苯胺	0.2	
				硫氰化钠	0.1	
不锈钢	硝酸	7	40	硫氰化钠	0.1	6
20号钢	硝酸	10	40	乌洛托品	0.4	6
				β-萘胺	0.05	
				硫氰化钠	0.1	
不锈钢	硝酸	7	40	乌洛托品	0.3	6
				β-萘胺	0.1	
				硫氰化钠	0.1	

注：不锈钢1Cr18Ni9Ti

配比得当，对设备的腐蚀很轻微。表 4-2 列出了几组化学清洗配方，以供参考。图 4-1 是化学清洗工艺流程图。

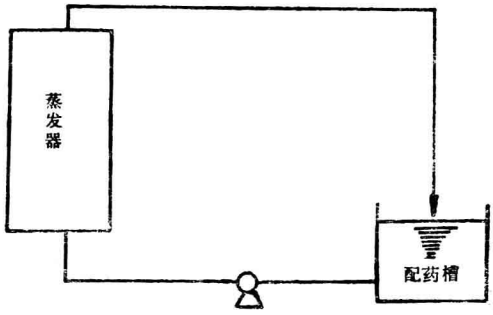


图 4-1 化学清洗工艺流程图

由于黑液中含有二氧化硅，因此垢层中也含有二氧化硅，这种垢层称含硅垢，用盐酸或硝酸等其它酸较难除去。近年来研究的新的化学清洗配方是选用氢氟酸清洗，缓蚀剂选用咪唑啉型。西北轻工业学院防腐研究室研究的特效酸洗缓蚀剂，对氢氟酸的缓蚀率达 97%，是理想的硅垢化学清洗缓蚀剂。

设备经常酸洗，对设备或多或少仍有一定的腐蚀，加之停车，影响生产。因此，国外有些厂家在黑液中添加阻垢剂，以防管内结垢，取得了一定的效果。我国在锅炉水中添加阻垢剂的较多，在黑液中迄未有添加阻垢剂的先例，这种方法的缺点是投资多，操作麻烦。国内糖厂的蒸发器采用电磁防垢器，经过使用观察，认为有一定的阻垢效果。

第二节 燃烧系统的腐蚀与防护

一、燃烧系统的腐蚀介质与环境

黑液燃烧时，固形物中有机物产生热量以蒸发掉黑液中水分，

使无机物熔融并产生蒸汽，这时温度在1000℃左右。

黑液燃烧分三个阶段（1）黑液干燥；（2）碱发生碳酸化、有机物热解碳化；（3）碳燃烧完全，无机物熔融以及芒硝还原。其主要反应有：

$$2NaOH+CO_2=\!=\!=Na_2CO_3+H_2O$$
$$2NaOH+SO_2=\!=\!=Na_2SO_3+H_2O$$
$$2NaOH+SO_3=\!=\!=Na_2SO_4+H_2O$$
$$Na_2S+CO_2+H_2O=\!=\!=Na_2CO_3+H_2S$$
$$2Na_2S+2SO_2+O_2=\!=\!=2Na_2S_2O_3$$
$$Na_2S+SO_3+H_2O=\!=\!=Na_2SO_4+H_2S$$
$$2RCOONa+SO_2+H_2O=\!=\!=Na_2SO_3+2RCOOH$$
$$2RCOONa+SO_3+H_2O=\!=\!=Na_2SO_4+2RCOOH$$

有机物热解生成甲醇、酚和其它产物，还分解出少量的各种硫化物，如硫化氢、甲硫醇、二甲硫醚、结构复杂的烷基硫化物及其它一些挥发物。这些热解产物大多进一步燃烧生成CO、CO_2、H_2、H_2O、SO_2、SO_3等，烟气中仅有少量未完全燃烧产物。热解后残存的无机物主要是碳酸钠，它是由有机化合物分解生成的，也是氢氧化钠、硫化钠的碳酸化产物。黑液中原有的碳酸盐及硫酸盐在第一、二个阶段都无变化。热解过程除产生硫化物外，还产生Na_2SO_3、$Na_2S_2O_3$、Na_2SO_4等。这些化合物的比例取决于热解条件，即温度、过剩空气等。在适宜的燃烧条件下，有机硫化物的50%在热解时将会转化为无机硫化物。芒硝在熔融条件下进行如下还原反应：

$$Na_2SO_4+2C=\!=\!=Na_2S+2CO_2-224.4kJ$$
$$Na_2SO_4+4C=\!=\!=Na_2S+4CO-569.3kJ$$
$$Na_2SO_4+4CO=\!=\!=Na_2S+4CO_2+120.6kJ$$

由这些燃烧过程中的反应可以看出，燃烧段的化学成分是十分复杂的，这些产物中，不仅含硫的气体具有强烈的腐蚀性，碱性的芒硝熔融物对结构材料也具有强烈的腐蚀性。

二、燃烧系统设备的腐蚀

碱回收炉内外两侧的管子常常由于腐蚀而开裂，据分析认为是氯化物引起的应力腐蚀开裂。

碱回收炉的锅炉水管弯管处，有熔融盐积聚的地方，往往产生应力腐蚀而使水管破裂。

老式方形喷射炉的管翅间有 5mm 的空隙，炉内的熔融物及烟气容易外漏，造成水冷壁管外侧腐蚀。目前采用的膜式水冷壁结构，改善了这种情况。因为膜式水冷壁结构的主要特点是，在每侧和炉底的水冷壁管的管翅间都要求焊上不留缝隙、联结成一个完整的膜屏。这样，管间没有缝隙，不会泄漏熔融物和烟气，水冷壁的背面就不会遭受腐蚀。

在炉内壁，因为与高温燃烧的黑灰或熔融物接触，内壁很容易被腐蚀。圆型喷射炉，又称半水冷壁炉，例如 SZ-1520 型喷射炉，其熔炉为衬耐热钢板的水冷夹套。水冷夹套内侧砌有一层耐火砖及一层铬镁砖，以保护水冷夹套不被腐蚀。但水冷夹套的气化腐蚀很厉害。

风道侧管子的腐蚀与温度有关，并且是在有氧存在的条件下，熔融的高浓氢氧化钠与铁反应生成铁酸盐的结果。这一腐蚀形式与管翅有关，管翅形成炉膛与风道侧之间的屏壁，烟气通过管翅间的空隙与风道侧保护管子的炉衬接触。由于管翅和炉衬使烟气冷却，造成氢氧化钠的凝结。氢氧化钠与氢铬质炉衬中的铁起反应，发生膨胀而使风道板脱离开水冷壁，造成空穴，使烟气得以渗入。氢氧化钠从烟气中凝结到冷管表面上，铁酸钠不是保护性腐蚀产物，它可以溶于氢氧化钠中，这样就可使氢氧化钠逐渐渗透过已发生反应的炉衬而到达还没有产生空穴的部位。

当风道内侧板脱离开炉壁后，就有了促进腐蚀作用的氧气，内侧板位移时，牵动风口铸铁件离开正常位置，造成了使燃烧空气流入受腐蚀区的无数通道。

黑液喷枪由枪杆和喷嘴两部分组成，喷嘴易受高温黑液的冲刷腐蚀。

碱回收炉工作压力升高会造成水冷壁的严重腐蚀。此外，70年代以来，各国对环境保护日益重视，一些纸厂已经采取封闭或半封闭漂白系统。因此，有一部分含有氯化物的废水被送入碱回收车间处理回用，形成氯离子积累，从而加剧了碱回收炉各部位的腐蚀。

当过热器出口蒸汽压力超过 5MPa 时，管壁的腐蚀迅速加剧，这主要原因是由硫化氢造成。防止这种腐蚀的材料是奥氏体不锈钢。

熔融物溜槽曾用 16mm 的钢板制造，由于热应力和熔融物的腐蚀作用常产生应力腐蚀破裂。

三、影响燃烧系统设备腐蚀的主要因素

1. 合金成分的影响

在 400℃，炉气成分（体积%）：0.1%H_2S，0.1%O_2，2%H_2O，10%H_2，其余为 N_2，流速 7cm/s 条件下，测定材料的腐

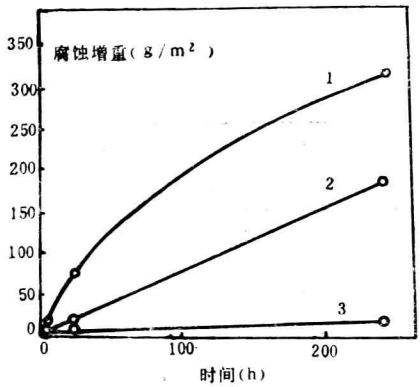


图 4-2　碳钢、13Cr、18Cr9Ni 钢腐蚀结果

1—碳钢；2—13Cr钢；3—18Cr9Ni 钢

蚀情况如图 4-2。由图可以看出，合金中 Cr 含量的增加，可以提高钢的耐蚀性。腐蚀产物主要为 FeS、FeS_2、Fe_3O_4 或 γ-Fe_2O_3。对于 13Cr 钢的长期腐蚀试验没有发现 FeS_2。经过 10 天后，腐

表 4-3　　腐蚀产物的表面分析

钢种	号	试验时间 (h)	显微镜观察	扫描 X 射线照相	X射线衍射分析
碳钢	1	4	至少两层 外层色浅		90%FeS 10%FeS_2 <1%Fe_3O_4 或 γ-Fe_2O_3 结晶不好
碳钢	4	24	与钢接触层 呈灰色，紧密 中层黑白 外层浅色	S、Fe、 Si层间无 可见的区别	95%FeS 5%FeS_2 <10%Fe_3O_4 或γ-Fe_2O_3 结晶不好
碳钢	5	242	与钢接触层紧密	Fe、S、 Mn均匀 分布	约95%FeS <5%Fe_3O_4 或γ-Fe_2O_3 结晶不好
13Cr	8	4	层很薄		75%FeS_2 25%FeS
13Cr	10	24	层薄 外层有不规 则定向结晶	Si、S、 Cr Fe、S、 Ni	90% FeS 10% Fe_3O_4 或 γ-Fe_2O_3
13Cr	11	242	接近金属表层厚层，有裂纹及孔	Fe、Cr、 S	75%FeS 25%Fe_3O_4 或 γ-Fe_2O_3

续表

钢种	号	试验时间(h)	显微镜观察	扫描X射线照相	X射线衍射分析
18Cr 9Ni	14 16	4 24	薄层 薄层	 只有S看清楚 也有Cr、Fe、Ni	无法规定 50%FeS_2 50%FeS_2
18Cr 9Ni	17	242	有金属附近有一层薄而紧密，外层厚而松	Cr、Si S无 Ni、Fe、S	80～90%FeS 10～20%FeS_2

蚀产物层有裂纹及孔穴。

碳钢腐蚀产物的外层与内层含硫量差不多。13Cr 钢腐蚀产物内层含硫比外层低，18Cr9Ni 钢腐蚀产物内层无硫，说明碳钢在炉气中主要是硫化物腐蚀。由于铬与氧的亲合力很强，在钢表面上形成了一层紧密的氧化铬保护层，可以起到防腐蚀的作用，腐蚀产物分析如表 4-3 所示。

其他合金成分对碱回收炉气相腐蚀的影响如下：

① Ni 对耐蚀性无作用；

② Mo 对奥氏体钢的耐蚀性无影响，对铁素体钢有微弱的促进腐蚀的作用；

③ Mn 对奥氏体钢、铁素体钢的耐蚀性无影响，与 Cr 协合作用使合金耐蚀性略有提高。当 Mn 含量高时，会降低碳钢的耐蚀性；

④Si 对奥氏体钢的耐蚀性无影响，但能减轻低合金钢的腐蚀；

⑤ 碳在腐蚀开始阶段对钢的耐蚀性影响不明显，腐蚀一旦开始它的存在会加速钢的腐蚀；

⑥ Ti可以提高钢的耐腐蚀性能；

⑦ Nb对钢的耐腐蚀性无影响。

表 4-4　　铝-铬合金钢成分

合金号	Cr+3Al (%)	Cr (%)	Al (%)
10	12.8	12.8	0
34	14.5	12.4	0.7
35	19.5	12.3	2.4
15	20.2	17.2	1.0
36	24.9	12.0	4.3
37	31.5	18.0	4.5

铬铝合金钢耐气相腐蚀性能很好。如表 4-4 和图 4-3 。但由于铝合金焊接困难而影响了它的应用。如果能解决其焊接问题，这类材料还是很有前途的。

2．多硫化物的影响

如图 4-4 ～图 4-6 是不同材料在各种多硫化物含量下腐蚀速度与时间的关系曲线。由图可以看出，不论碳钢还是不锈钢的腐蚀都存在一个孕育期。随着熔融物中多硫化物成分的增加，在经过一段孕育期后，材料的腐蚀速度增加很快。

3．氯化物的影响

当熔融物中氯化钠含量为6%时，碳钢和 AHS1304 不锈钢的腐蚀最严重。如图 4-7 。氯化物的存在会降低碱回收炉中熔融物的熔点，使其粘度下降。可能在三方面加速腐蚀反应：

① 通过熔融物层的传递速度加快。

② 固体熔融物与腐蚀产物固体垢的接触继续存在，使相界面反应加速。

③ 固体熔融物的反应平衡变动，从而使活度发生变化，有利于腐蚀诱导成分的作用。

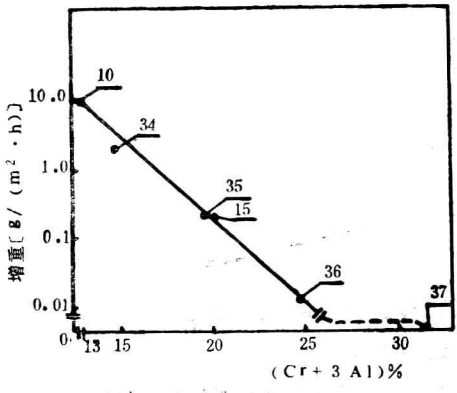


图 4-3 腐蚀率与(Cr+3Al)%含量关系

温度400℃，炉气成分0.1%H_2S，0.1%O_2，2%H_2O，10%H_2，其余为N_2

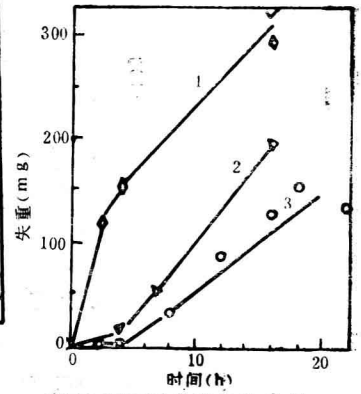


图 4-4 碳钢在不同多硫化物含量下的腐蚀失重与时间的关系

1—多硫化物中21%的硫；2—多硫化物中5%的硫；3—多硫化物中0%的硫

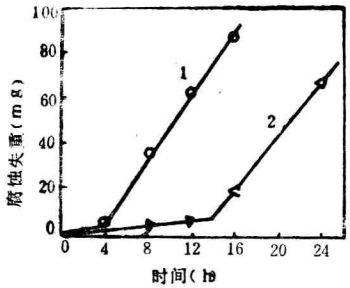


图 4-5 Cr18Ni8钢在不同多硫化物的硫含量下腐蚀失重与时间关系

1—多硫化物中15%的硫；2—多硫化物中5%的硫

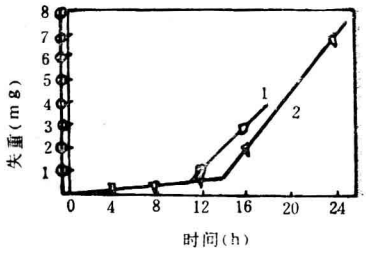


图 4-6 Ur18Ni8钢在多硫化物中5%硫量的腐蚀失重与时间关系

1—多硫化物中5%的硫+10%NaCl；2—多硫化物中5%的硫

氯化物的存在会降低不锈钢耐气相腐蚀性能。

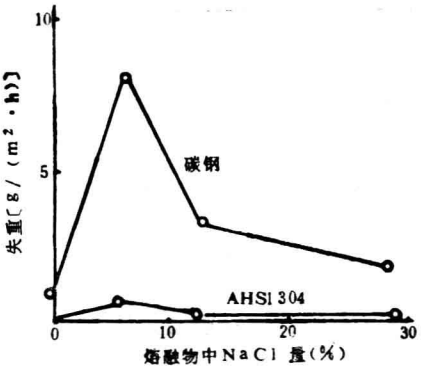


图 4-7　400℃温度下 NaCl 含量对平均腐蚀速度的影响
（试样表面盖以熔融物）

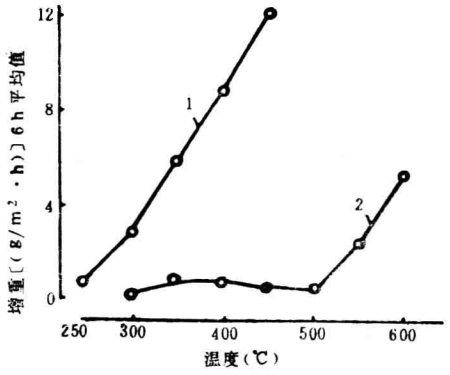


图 4-8　温度与腐蚀的关系

炉气：0.1%H_2S，0.1%O_2，2%H_2O，10%H_2，其余N_2

1—13Cr钢；2—18Cr钢

4. 温度的影响

不锈钢的腐蚀受温度的影响，其总的趋势是随着温度的升高，腐蚀速度增加，如图 4-8 。13Cr钢的腐蚀随温度升高而急剧增加。

从250℃起，温度上升200℃，其平均腐蚀速度增加 10 倍。而18-8 钢在500℃以下腐蚀很轻微。当温度超过500℃时，腐蚀速度将随温度升高急剧增加。

碳钢及低合金钢的腐蚀情况没有明显差异。温度对腐蚀影响很大，如图 4-9 。18-8奥氏体钢过热管耐蚀性很好，铁素体不锈钢的耐蚀性优于低合金钢。但不如奥氏体钢。

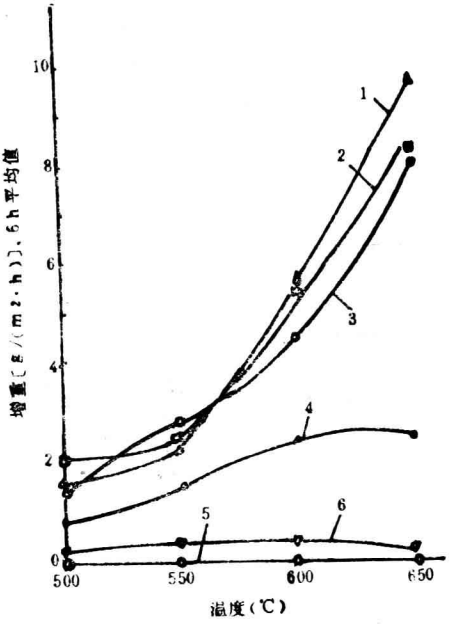


图 4-9　过热管附近温度与腐蚀的关系

1—2.45%Cr；2—0.94%Cr；3—0.08%Cr；4—9.1%Cr
5—Cr18Ni9；6—11.3%Cr
炉气组成：15%H_2O，1%H_2，15%CO_2，1%CO，0.05%H_2S，0.05%SO_2，1.5%O_2，其余为N_2

由于温度影响熔融物的粘度。350℃以上，温度对碳钢在熔融物中的腐蚀开始起作用，而对不锈钢则开始于500℃。高于550℃时碳钢和不锈钢的腐蚀都明显增加，硫酸钠在此温度下也有腐蚀

性。温度高于500℃以后，氯化物作为催化剂加速了腐蚀。可能是由于氯化钠在金属表面上转化为硫酸钠，其反应如下：

$$2NaCl+SO_2+\frac{1}{2}O_2+H_2O \rightleftharpoons 2HCl\uparrow+Na_2SO_4$$

生成的氯化氢气体从系统中逸出。

5．炉气组成的影响

硫化氢与氧气的比例是炉气组成中对腐蚀影响最大的因素。为了降低腐蚀，炉气组成中最好保持低的H_2S/O_2。如图4-10，13Cr钢腐蚀在H_2S/O_2等于1:1时，即氧含量为0.1～1%时，腐蚀最为严重。

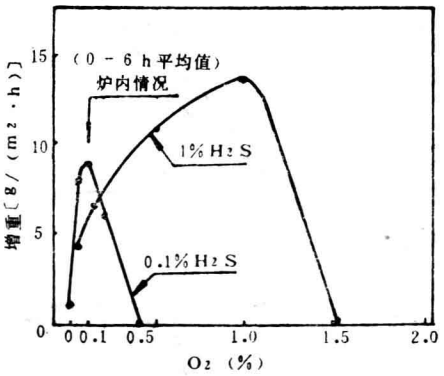


图 4-10　在0.1%及1%H_2S含量下炉气中氧对13Cr钢腐蚀的关系
温度400℃，炉气组成0.1及1% H_2S，0～2% O_2，2% H_2O，10% H_2，其余为N_2

6．熔融物粘度的影响

冷凝熔融物的粘度在腐蚀过程中起着相当重要的作用。多硫化物由于能降低熔融物的熔点，因此会促进腐蚀。

四、防止燃烧系统设备腐蚀的措施

1．防止水冷壁管腐蚀的主要措施

① 在管子上焊销钉：在管子上焊接 ϕ10mm，长 25mm，节距 20mm的销钉。借销钉在炉管上形成一层凝固的熔融物，阻止熔融物沿管子流动，对管子起着很好的保护作用。熔融物在靠近炉底的还原区流量最大。在这个区域可用带销钉的管子和陶瓷涂料配合使用，以含有氧化铬的陶瓷涂料的质量最好。

② 热喷涂：在碳钢管子上喷涂一层0.4～0.5mm的铬钢、铬铝合金或铝层。只有含铬量大于13%的钢涂层可用于还原区，其他涂层材料只能用于炉子的上部管子。喷涂层的缺点是附着力差，使用寿命短，需要经常维修。

③ 采用复合钢管水冷壁。

④ 其他：为了防止水冷壁因高温高压加速腐蚀而发生渗漏，可以用自动焊接机制成的膜式水冷壁。用铬质塑料 PCO(Plastic Chomeore)敷设在炉膛下部水冷壁上，可使这部位最易遭受腐蚀的管壁免遭腐蚀。对燃烧性好、发热量高的黑液，可以用 18CrNb 钢制的水冷壁。在过热器下部弯管处采用渗铝热处理。

2．其他部位的防护措施

① 改进结构设计：采用三次送风系统，可以使烟气中的硫化氢含量大大减少，降低对碱回收炉腐蚀的危险性。

为了防止溜槽的应力腐蚀破裂，采用波纹槽结构，如图4-11所示。钢板厚度由原来的16mm改为 9mm，可以有效地消除热应力的作用。

送风口处气体温度高，腐蚀性气体浓度大，一旦破裂将引起翼片腐蚀。用椭圆形的结构代替原来的方形结构（图4-12）可以避免由于应力集中而产生腐蚀破裂。

过热器水管采用交叉方式吸热，即外层与内层交叉，使温度均匀，避免局部过热而加速腐蚀。

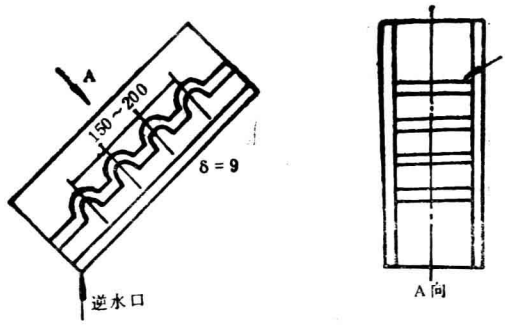


图 4-11 用波纹槽的溶融物溜槽

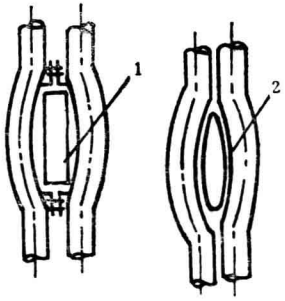


图 4-12 新旧两种进风口的结构

1—方形进风口(旧式)

2—椭圆形进风口(新式)

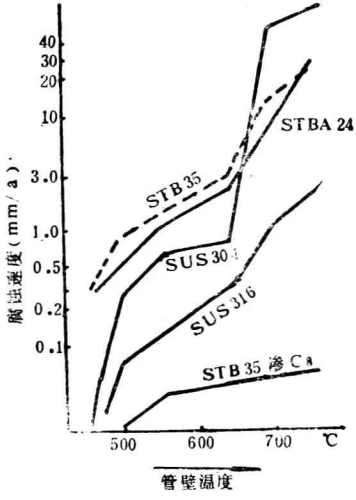


图 4-13 不同材料在不同温度下的腐蚀速度

② 选择耐蚀材料：过热器的下部由于辐射热量高，容易产生热腐蚀，所以下部的管子可以用渗铝管。

省煤器中的Z形折流板，过去采用不定型耐火材料。现在有的改用中碳钢。

对过热器不同温度的各个部位采用不同的材料。最下部分温度最高，所以用渗铝管。渗铝管的上方采用高铬的钢管（Cr19～46%），铬钢管上方则采用钼钢（Mo0.45～0.65%），图4-13是不同材料在不同温度下的腐蚀速度。由图看出，温度愈高，腐蚀速度愈快。其中以渗铝管子的耐蚀效果最佳。

碱回收炉内的垫层燃烧生成熔融物。这些熔融物从炉墙下部的溜槽流出。熔融物具有900℃左右的高温并含有腐蚀性极强的硫化物，因而需用不锈钢水冷夹套溜槽，便能较好地抗高温腐蚀和机械冲刷，以防止因溜槽破裂漏水造成水与熔融物接触爆炸。

溶解槽通常由钢板焊接而成。绿液和白液系统的腐蚀问题与硫代硫酸盐和硫化物的比例有关。对低碳钢系统有较强的腐蚀性，可以用衬不锈钢结构。

由于目前对烟气的净化还不够完善，烟气中还常有芒硝及酸性气体。如烟气温度低，湿度大，会对排风系统及烟囱造成腐蚀。特别是我国目前广泛采用红砖烟囱，其腐蚀更快。因此，最好不用红砖烟囱或采取防腐蚀措施。如某些厂用浸过沥青的砖砌烟囱，但是，用浸过沥青的砖砌烟囱应防止烟温过高或与明火接触而着火。

③ 介质处理：凝渣管的腐蚀可能引起凝渣管破裂而造成爆炸的危险。采用蒸汽冷却代替水冷却凝渣管可以消除这种危险。

控制黑液中固形物NaCl含量在6%以下或控制过热蒸汽温度，使蒸汽温度从450℃下降10～20℃时。腐蚀速度即可显著下降。因此过热器温度宜保持在200～450℃范围内。

另外使用凝渣管可以降低烟温，保护过热器不致产生局部高温，减少了高温下黑灰对金属的腐蚀。

过热器中的二级加热器内外温度都较高，更容易受高温积灰的碱腐蚀。

为了避免烟气中水分和酸性冷凝物对引风机、烟道和烟囱等设备的腐蚀，文丘里系统排烟温度应控制在露点温度以上40～50℃。约110℃左右。

在静电除尘器前面设置直接接触蒸发器时，静电除尘效率高。但由于温度太低，水分太大会使尘粒发粘，不易从正极上震下，又影响沉淀效果等，而且使设备腐蚀加剧。因此，规定静电除尘器的进口烟气温度不低于150℃，出口温度不低于116℃。即露点温度以上40～50℃以减轻腐蚀。

锅炉水中含有的氧气、二氧化碳和氯化镁、硫酸盐等，对易受热面管壁产生氧化腐蚀和酸性腐蚀，增加检修维护费用和降低锅炉使用寿命。因此，要对锅炉用水进行专门的严格处理，包括水的软化、除氧以及炉内水处理等。

五、炉衬及其作用

碱回收炉炉衬是覆盖于炉膛四周水管壁上的大面积特异型薄壳结构，以避免或减轻烟气、黑液、灰渣、熔融物对水冷管壁的腐蚀和磨损。同时也起到一定的保持炉温的作用。

碱回收炉炉衬在炉内的工作条件非常恶劣，除在高温下受到黑液燃烧过程中产生的碱性熔融物和各种碱性和酸性气体介质的侵蚀外，还受到频繁急变的温度作用，以及黑液喷射和烟气粉尘的高速冲刷。因此，炉衬材料必须是具备一定的耐高温、耐腐蚀、耐冲刷、耐温度骤变的材料。

1．炉衬的配方

国外的炉衬材料我们在前面已有提及。现在我国喷射炉炉衬采用的铬质涂料，其配方如下：

骨料：铬矿，97%（重量百分比）；

生粘土：3%；

粘结剂：碱性水玻璃，10%（相对于骨料的重量百分比）；

模数M＝2.3～2.8；

浓度42～50°Bé；

附加剂：(1) 食盐水溶液（或卤水）；

(2) 尿素溶液；

(3) 羧甲基纤维素钠溶液。

三种附加剂选用其中一种。

促凝剂：氟硅酸钠（也有不用的）。

2. 炉衬损坏的因素

① 强碱腐蚀：由于碱回收炉燃烧生成物中含有大量的碳酸钠、硫化钠及氢氧化钠、硫酸钠、硫化氢等，这些物质都对炉衬产生强烈的腐蚀作用。例如某厂用普通粘土耐火砖作试验，连续喷液燃烧22天，粘土耐火砖便腐蚀了一半，腐蚀深度120mm，铬镁砖使用寿命也仅6个月左右。

炉衬中的某些成分与腐蚀介质发生化学反应，生成一种附着力低、易为腐蚀介质溶解的盐类物质，从而使炉衬结构破坏。在燃烧段破坏炉衬的副反应有：

$$Na_2CO_3+SiO_2=Na_2SiO_3+CO_2$$
$$Na_2CO_3+Al_2O_3=2NaAlO_2+CO_2$$
$$Na_2CO_3+MgO=MgCO_3+Na_2O$$
$$Na_2CO_3+Cr_2O_3=2NaCrO_2+CO_2$$
$$Na_2CO_3+Fe_2O_3=2NaFeO_2+CO_2$$

另一种腐蚀形式是结晶腐蚀。碱液直接从炉衬的孔隙或毛细管中渗透到炉衬内部而引起的。碱液与烟气中的二氧化碳化合并吸收水分，生成新的体积大为增加的结晶物质，使局部体积膨胀，产生一定的内应力，从而导致炉衬结构破坏。

② 炉膛温度急剧变化：由于炉温上升，碱溶物对耐火材料的腐蚀急剧加强，炉衬中的热应力增大。尤其当炉膛温度急剧变化时，沿着炉衬厚度方向产生温度差，即靠近火侧温度1000℃左右，而紧靠水冷壁管的一侧，温度接近于水冷管内水的饱和温度（约200～250℃），因而引起剪切应力，也可能使炉衬受到破坏。

由于喷入炉内的黑液温度较低(110℃左右)，且含有大量水分(40～50%)。当每次黑液喷到炽热的炉衬表面时，炉衬受到冷热急变的作用，极陡的瞬时温度梯度则使炉衬产生很大的热应力，

致使炉衬进入热冲击状态。若迅速增加应力，可能使炉衬材料脆化。炉衬在反复的热冲击作用下，也会导致热疲劳腐蚀而破坏。

③ 销钉被腐蚀：销钉和炉衬的关系是互相保护、互相依存、互相制约的。销钉的存在可以挂住炉衬，减轻炉衬表面温度，改善炉衬的导热性能，而炉衬的表面温度又直接影响着耐火材料坚固和化学腐蚀速度。

在碱回收炉运行过程中，发现油枪口及进风口上部无销钉部位腐蚀破坏最严重，炉衬也最先被蚀落。碱回收炉在运行一段时间后，销钉的长度要逐渐减少，一直到销钉达到“平衡长度”为止。当销钉达到“平衡长度”后，尚可延续很长时间。

在缺少销钉的部位需补焊销钉，补焊销钉是增加因热应力而减弱的强度，同时挂住炉衬。

除上述影响因素外，炉衬还受到送风、喷黑液和喷油的机械冲刷，所以油燃器附近和一次风口附近的炉衬最容易脱落。

第三节　苛化系统的腐蚀与防护

一、苛化段腐蚀介质及环境

苛化工段腐蚀介质主要是Na_2S、$Na_2S_2O_3$、NaCl、NaOH、Na_2SO_4、Na_2SO_3等碱性溶液，苛化温度为100℃左右。相对燃烧段，本段的腐蚀较轻。

二、苛化段设备腐蚀

苛化乳液对苛化器的钢板有腐蚀，加热管的腐蚀较严重。搅拌轴、浆叶不仅存在腐蚀，而且有乳液湍流引起的冲刷腐蚀。

进料分配箱的V形溢流口，下尖端常被腐蚀，造成进料不均匀。

在澄清池的气液交界面处有严重的水线腐蚀。

真空洗渣机洗鼓表面常用镍丝网或尼龙网覆盖。常用的镍丝网目数为24～240目，尼龙网为130～160目。为使滤网牢固地附着在洗鼓面上，在洗鼓面上有 ϕ10mm 孔的筛板。滤网覆盖在筛板上，外边用不锈钢丝缠牢，各卷钢丝的间距为40～50mm。这样可使网面在抽吸或吸落时不松动。若筛板是普通碳钢，酸洗时，碳钢板很容易腐蚀而堵塞网孔，影响过滤效率。

叶片真空吸滤机常见的腐蚀现象有：叶片真空吸滤机浸在苛化乳液中的部分遭到腐蚀破坏；叶片总吸软管在碱性乳液中腐蚀破坏。

绿液和白液的管道、贮存槽被腐蚀。

50%的碱溶液，用低碳钢贮存时，温度超过52℃后，设备腐蚀较严重。

三、苛化设备的防护

苛化设备的防护，以选用耐腐蚀的材料为主要途径，也可采用表面覆盖的办法进行防护。

对于消化分离器，在直立圆筒内部衬耐碱混凝土层，以防止碱液对消化分离器钢板的腐蚀。

苛化器、澄清器也可采用内衬耐碱混凝土的方法加以防护。对于加热管可选用不锈钢材料，搅拌器、桨叶等选用耐蚀、耐磨的材料，例如镍基不锈钢材料等。

真空洗渣机洗鼓筛板，选镍不锈钢，可防止普通碳钢筛板腐蚀堵塞网孔的弊病。

绿液、白液贮槽可选用衬里保护，由于温度不太高，可选用非金属衬里防护。熔融物的溶解槽用砖和耐碱水泥制成即可。高温、高浓的碱液贮存槽，除选用镍合金制造外，还可采用内喷不锈钢涂层的方法加以防护。

第四节　高温腐蚀和熔盐腐蚀

高温腐蚀和熔盐腐蚀在碱回收系统是很突出的，但对他们的腐蚀机理认识是近代才比较清楚的。

一、高温腐蚀

50年代前一直认为金属因高温氧化属化学腐蚀的典型实例。但在1952年瓦格纳（C. Wagner）根据氧化膜的近代观点提出，在高温气体中金属的氧化最初虽然是通过化学反应，但后来，膜的成长过程则属于电化学机理。这是因为此时金属表面的介质已由气相改变为既能电子导电，又能离子导电的半导体氧化膜。金属可在阳极（金属-膜界面）离解后，通过膜把电子传递给膜表面上的氧，使其还原变为氧离子（O^{-2}），而氧离子和金属离子在膜中又可进行离子导电，即氧离子向阳极（金属）迁移和金属离子向阴极（膜-气相界面）迁移，或在膜中某处再进行第二次化合。所以这些均属电化学腐蚀。现在不再把金属的高温氧化视为单纯的化学腐蚀。

二、熔盐腐蚀（热腐蚀）

金属在熔融盐中发生的腐蚀一般称为热腐蚀。由于金属是靠熔盐而发生腐蚀的，因此，直接的叫法为熔盐腐蚀。在碱回收炉中热腐蚀是常见的腐蚀形式。关于热腐蚀的机理目前还没有统一的定论。从电化学角度来看，熔融盐本身就是电解质，所以由熔融盐造成的腐蚀实质上是一种电化学腐蚀，它具有水溶液电解质相似的腐蚀机理，由于金属表面的不均匀性，与熔融盐接触形成腐蚀原电池导致腐蚀。腐蚀过程也分阳极过程和阴极过程。

阳极过程是金属失去电子成为金属离子转移入熔融盐中，并与盐的负离子相结合发生溶剂化。阴极过程是熔融盐中的某些物

质接受电子，在金属表面去极化。

从热力学的观点出发，70年代初，提出了热腐蚀的盐熔模型，又称酸碱溶解模型。它的基本点是：由于熔盐与金属的反应，使得在氧化物/熔盐交界面处的熔盐碱度（即熔融物中 Na_2O 活度的常用对数 $\lg a_{Na_2O}$）或者增高，或者降低，导致保护性氧化物层发生碱性或酸性溶解，从而使腐蚀加速进行。此后，Rapp 和 Goto 发展了这一模型，提出了氧化物在氧化物/熔盐交界面处溶解后，在熔盐中以无保护性的疏松粒子形式再沉积的Rapp-Goto条件。即

$$\left(\frac{d\,(\text{氧化物的溶解度})}{dx}\right)_{x=0}<0$$

其中，x 表示熔盐层内任一位置相对于氧化物/熔盐交界面的距离。

铁、钴、镍是构成高温合金的三种基本金属元素。在高温氧化环境中，它们立刻被氧化为各自的氧化物。对这三种元素的氧化物在熔融盐中（例如 Na_2SO_4、NaCl）的溶解行为首先受到重视并加以研究。

铝和铬是高温合金中的重要合金元素，它们能发生优先氧化，藉以提高合金在高温环境中的表面化学稳定性。

根据盐熔模型，发生热腐蚀需要在熔盐层内存在有金属氧化物的溶解度梯度，即氧化物在氧化物/熔盐交界面处的溶解度高于熔盐/气相交界面处的溶解度。这一溶解度梯度是由在熔盐层内的碱度和氧活度梯度造成的。而碱度和氧活度的梯度来源于发生在氧化物/熔盐交界面处的电化学阴极反应。

对纯的 Na_2SO_4 熔盐，气氛中没有或仅有微量 SO_3 时，其阴极反应可能是：

$$\frac{1}{2}O_2+2e=O^{-2}$$

和 $$SO_4^{-2}+2e=SO_2+2O^{-2}$$

通过氧化层扩散出的金属离子写成M^{+2}，在这一交界面与O^{-2}结合生成氧化物 MO。根据电中性原理，第一个反应只能降低氧化物/熔盐交界面处的氧活度，而第二个反应则使这一交界面处的熔盐碱度升高。

当气氛中含有一定浓度的 SO_3时，根据现有研究结果，发生在氧化物/熔盐交界面处的主要阴极反应是SO_3在 Na_2SO_4 中的化学溶解形式 $S_2O_7^{-2}$离子的还原：

$$S_2O_7^{-2}+2e=SO_4^{-2}+SO_2+O^{-2}$$

同时也存在反应：

$$\frac{1}{2}O_2+2e=O^{-2}$$

同样按电中性原理，$S_2O_7^{-2}$ 的还原反应也使熔盐在氧化物/熔盐界面处的碱度升高。

传统的热腐蚀盐熔模型并不能给予由气相中的 SO_3 造成的酸性溶解热腐蚀以满意的解释，因为不能满足Rapp-Goto条件。依据传统的盐溶模型，由气相中的 SO_3 造成的酸性溶解热腐蚀似乎不会发生。但实际上，这种热腐蚀较碱性溶解热腐蚀还要严重。因为一些氧化物的溶解度不仅与熔盐的碱度有关，而且与氧活度有关。传统的盐熔模型仅考虑了前者而忽略了后者。当我们把两方面都加以考虑时，这种热腐蚀就会得到解释。例如，铁上沉积有熔融Na_2SO_4，当气相中含有较高浓度的 SO_3时，α-Fe_2O_3 就会发生酸性溶解。发生在氧化物/熔盐交界面上的阴极反应会使此交界面处的熔盐碱度有所提高。同时氧活度将会有明显的降低。这样，在氧化物/熔盐交界面处的氧化物（可能只有Fe_3O_4是稳定的）以Fe^{+2}形式溶解。溶解度将高于其在熔盐/气相交界面处的溶解度。Fe^{2+}在熔盐层内向外扩散时，由于溶解度的降低，就会发生下述反应而在熔盐内沉积出Fe_2O_3粒子：

$$2Fe^{+2}+2O^{-2}+\frac{1}{2}O_2=Fe_2O_3$$

于是热腐蚀得以这一方式进行。

实践已经证明，铬对合金耐热腐蚀是有益的，但对其机制至今还缺少科学的解释。Cr_2O_3 在熔融 Na_2SO_4 中溶解行为表明。Cr_2O_3的溶解度不仅是熔盐碱度而且是氧活度的函数，如图 4-14 所示。在实际热腐蚀条件下。Cr_2O_3 都将发生碱性溶解，研究 Cr_2O_3在熔融Na_2SO_4 中的溶解度图就会发现，一般来说 Cr_2O_3 在氧化物/熔盐交界面处的溶解度低于其在熔盐/气相交界面处的溶解度，因而不能满足Rapp-Goto 条件。Cr_2O_3 在氧化物/熔盐交界面处会发生碱性溶解，但达到饱和后，溶解便停止了。最终Cr_2O_3可以稳定地存在于合金表面，因而形成Cr_2O_3保护层的合金具有优良的耐热腐蚀性能。当含有足够高的铬时，由于 Cr_2O_3 在熔盐中的碱性溶解，会局部降低熔盐碱度。可以对 Al_2O_3 保护层起到部分甚至全部保护作用，因而铬也可以提高具有Al_2O_3 保护层的一类合金的耐热腐蚀性能。

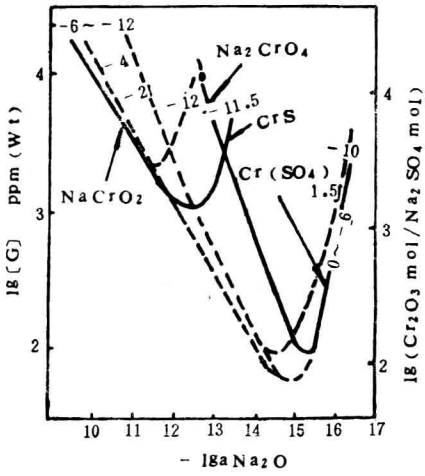


图 4-14　在1200K，几种氧活度下，测量和计算得Cr_2O_3在Na_2SO_4中的溶解度曲线

第五章　大气腐蚀

制浆造纸设备所处的介质环境是多种多样的。由于各种介质的性质不同，金属在其中的腐蚀规律也不相同。因此，要对生产实际中的腐蚀问题作出确切的分析，注意了解各种介质的特性是极为重要的。

金属在大气自然环境下的腐蚀称为大气腐蚀。金属暴露在大气中要比暴露在其它腐蚀介质中的机会更多。纸厂约有70%的金属构件是在大气条件下工作的，大气腐蚀也能使许多金属结构遭到严重的破坏。大气腐蚀是最老的腐蚀问题。然而，由于决定腐蚀反应动力学因素的复杂性，至今对它的了解还不十分清楚。这里重点介绍钢铁的大气腐蚀问题。

第一节　大气腐蚀的分类

一、干氧化或干的大气腐蚀

在这种情况下，大气中基本上没有水汽，是金属表面上完全没有水分膜层时的大气腐蚀。在清洁的大气中，所有普通的金属在室温下都可产生不可见的氧化物膜。在有微量气体沾污物存在的情况下，铜、银和某些其他非铁金属即使在常温下也会生成一层可见的膜。这种膜的生成，通常被称为失泽作用。在同样的条件下，如果大气的湿度没有超过临界湿度的话，铁和钢表面保持着光亮。

二、潮的大气腐蚀

这类大气腐蚀需要有水汽存在，而且此时的水汽浓度必须超过临界湿度。在相对湿度低于100%时，金属表面常有看不出的一层很薄的水膜存在。这层水膜是由于毛细管作用、吸附作用或化学凝聚作用而在金属表面上形成的。铁在不直接被雨淋时而发生的锈蚀就是这种腐蚀的例子。

三、湿的大气腐蚀

在这种情况下，水分在金属表面上已成液滴凝聚，存在着肉眼看不见的水膜。当空气中的相对湿度为100%左右或者当雨水直接落在金属表面上时，就发生了这类腐蚀。

在实际中并非总是能够把这三种形式的大气腐蚀区分得很清楚，因为这要视腐蚀条件而定。而且，还可能从一种形式的腐蚀过渡到另一种形式。例如，在空气中起初以干的腐蚀历程进行腐蚀构件，当湿度增加或由于生成吸水性的腐蚀产物时，可能会按照潮的大气腐蚀历程进行。当雨落在金属表面上时，潮的大气腐蚀又转变为湿的大气腐蚀，而当表面干燥后，又会重新按潮的大气腐蚀形式进行腐蚀。因而，存在着一种腐蚀形式与另一种腐蚀形式的相互转换。

第二节　大气的成分

大气的主要成分实际上是不变的，见表 5-1 。然而某种次要成分的改变往往会影响它的腐蚀性质。这样，在某一种大气中的腐蚀速度可以是在另一种大气中的若干倍。

在大气中，普遍存在的腐蚀成分是氧、水蒸汽、二氧化碳。氧的含量基本是恒定的，而且是大量的，它真正参与腐蚀反应。水分含量能从沙漠地区的低湿度到热带区的高湿度之间变动。二氧

表 5-1　在10℃和100kPa时，大气的近似组成(不包括杂质)

成分	g/m³	重量(%)	成分	mg/m³	重量 (ppm)
空气	1172	100	氖	14	12
氮	879	75	氦	4	3
氧	269	23	氪	0.8	0.7
氩	15	1.26	氙	0.5	0.4
水蒸汽	8	0.70	氢	0.05	0.04
三氧化碳	0.5	0.04			

化碳不是大量存在，但随气候的变化有某些变化。

水蒸汽对于在金属表面形成电解质溶液而引起的电化学腐蚀中，起着决定性作用。在大气腐蚀中常用“相对湿度”来表示空气中的水蒸汽的含量。即是空气中水蒸汽的含量与相同温度下空气

表 5-2　大气杂质的典型浓度

杂　质	典型浓度(μg/m³)
二氧化硫	工业区：冬天350，夏天100 农村地区：冬天100，夏天40
三氧化硫	大约为二氧化硫含量的1%
硫化氢	工业区：1.5～90 城市地区：0.5～1.7 农村地区：0.15～0.45 （春季测量的数值）
氨	工业区：4.8 农村地区：2.1
氯化物 (取空气样品)	工业内地：冬天8.2，夏天2.7 农村沿海：年平均5.4
氯化物 (取雨水样品)	工业内地：冬天7.9，夏天5.3 农村沿海：冬天57，夏天18 (这几个数值以mg/L表示)
烟粒	工业区：冬天250，夏天100 农村地区：冬天60，夏天15

中饱和水蒸汽量的比值的百分数。

水膜的生成，在大多数的大气腐蚀中或许是决定的因素。腐蚀率通常随湿度增加而增加，对于许多金属都存在一个临界湿度。在临界湿度以上，腐蚀速度迅速增大，这些临界湿度在很宽的范围内变动，它与金属和腐蚀产物的性质有关。例如铜的腐蚀产物，其临界湿度接近100%；某些镍的腐蚀产物，约为85%；铁的临界湿度，则可能是65%。

基于在大气中污染的情况，大气又可分为工业、海洋和农业的大气。

大气杂质的典型情况见表5-2。对腐蚀来说，大气的污染程度是重要的因素。

一、二氧化硫

大气中二氧化硫的来源有二个：一是硫化氢产物在空气中的氧化；二是含硫燃料的燃烧，在工业城市中这个因素占优势。

二氧化硫是大气中最经常遇到的一种氧化物，它大大地促进了大气腐蚀。

二、氮化物

大气中的氨，一是雷电暴雨期间形成的，它使雨水中铵离子浓度增高。另外就是由生产中而来，如合成肥料等。氨的化合物在溶液中能增加金属的可湿性。氨和它的化合物还能引起"季裂"，如黄铜应力腐蚀破裂就是其中一例。

三、盐粒

有两种主要形式的盐粒；首先是硫酸铵，在重工业地区尤为明显，当氨、三氧化硫和硫酸悬浮物共存时便生成。它具有吸湿性和酸性，是腐蚀的激发剂。第二种主要是氯化物。在工业地区和沿海地区主要是氯化钠，它也是吸湿的，且氯离子对某些金属

（如对不锈钢）是强烈促进腐蚀的。

四、其他空中粒子

首先是惰性，没有吸附性能的颗粒，通常是硅质。它对腐蚀的影响主要是在颗粒与金属表面接触点处，使充气不均匀。第二种是吸收体颗粒，如灰尘和煤烟，它本身虽是惰性的，但能吸附二氧化硫及水蒸汽，并使之冷凝在它与金属接触的地方，形成具有腐蚀性的酸电解液。

第三节　金属表面上的水膜

除干的大气腐蚀外，其它两类大气腐蚀均是在金属表面上的一层很薄的水膜中进行的。大气中含有水蒸汽，在一定的温度下，水蒸汽有一定的饱和含量。如果超过此含量，水蒸汽就从大气中凝结出来，慢慢地沉积在金属的表面上，形成水膜。温度越低，空气中饱和水蒸汽的含量也越低。若将没有饱和的空气冷却到一定的温度，水蒸汽就会达到饱和而冷凝出来。晚上，气温下降时，出现露水就是这个缘故。

空气的相对湿度达到100%时形成的水膜，其厚度一般在20～300μm，肉眼可以看见。雨水或水沫直接落在金属表面上形成的水膜就更厚，可达1mm以上。

当金属表面粗糙或者金属表面上有灰尘、炭粒或腐蚀产物时，即使空气的相对湿度低于100%，亦即温度高于露点时，水蒸汽也会凝露在低凹的地方或固体颗粒之间的缝隙处，形成很薄的、肉眼看不见的水膜，其厚度小于1μm。

为什么相对湿度低于100%时，在腐蚀金属表面上也能形成水膜呢？其原因有如下三条。

一、毛细凝聚

大家知道，气相中的饱和蒸汽压力，同与此蒸汽压相平衡的弯液面的曲率有关。在凹的弯液面上的平衡饱和蒸汽压力比平液面上的要小。因此当平液面上蒸汽还未达到饱和时，而在很细的毛细管中，水蒸汽优先凝聚是可能的。其定量关系由毛细凝聚的方程式来描述：

$$P=P_0 e^{\frac{-2\sigma\times M}{d\times RTr}}$$

式中 P——半径为 r 的凹弯液面上的饱和蒸汽压；

P_0——平液面上的饱和蒸汽压；

σ——在绝对温度T时的表面张力；

d——密度；

M——分子量；

R——气体常数。

显然：r 值减小，在毛细管内发生冷凝时的相对湿度也降低，见表5-3。

表 5-3　　在所给定湿度下冷凝时毛细管的半径

毛细管半径(Å)	冷凝时相对湿度(%)	毛细管半径(Å)	冷凝时相对湿度(%)
360	98	31	70
94	90	21	60
47	80	15	50

从表中所列数据可知，当毛细管半径很小时，毛细凝聚是很重要的。例如，当毛细管的半径为94Å、相对湿度为90%时就发生了毛细凝聚作用。

所以，在大气条件下，结构零件之间的间隙（狭缝）、金属

表面上的灰尘、氧化膜或腐蚀产物中的小孔等都具有毛细管的特性，它们能促使水分在相对湿度低于100%时发生凝聚。在大气腐蚀时，我们往往观察到在缝隙中，在有灰尘或有锈层的金属表面上，其锈蚀过程特别快，这都是由于毛细凝聚作用的结果。

二、化学凝聚

腐蚀金属表面上若存在着能同水分结合的盐类或可溶的腐蚀产物，将会引起水分在相对湿度大大低于100%时的化学凝聚。由于盐溶液上的蒸汽压力低于纯溶剂上的蒸汽压力，盐溶液在金属表面上存在会使水蒸汽的凝聚变得更加容易。

表 5-4 列出了在20℃时与某些盐的饱和水溶液平衡的空气中的相对湿度。

表 5-4　　在20℃时与饱和盐溶液平衡时的空气的相对湿度

溶液中的盐	相对湿度(%)	溶液中的盐	相对湿度(%)
硫酸铜$CuSO_4\cdot5H_2O$	98	氯化钠 NaCl	76
硫酸钾K_2SO_4	98	氯化亚铜 $Cu_2Cl_2\cdot2H_2O$	86
硫酸钠 Na_2SO_4	93	氯化亚铁 $FeCl_2$	56
碳酸钠 $Na_2CO_3\cdot10H_2O$	92	氯化镍 $NiCl_2$	54
硫酸亚铁 $FeSO_4\cdot7H_2O$	92	碳酸钾 $K_2CO_3\cdot2H_2O$	44
硫酸锌 $ZnSO_4\cdot7H_2O$	90	氯化镁 $MgCl_2\cdot6H_2O$	34
硫酸镉 $3CdSO_4\cdot8H_2O$	89	氯化钙 $CaCl_2\cdot6H_2O$	32
氯化钾 KCl	86	氯化锌 $ZnCl_2\cdot XH_2O$	10
硫酸铵 $(NH_4)_2SO_4$	81	氯化铵 NH_4Cl	80

三、吸附凝聚

由于水分子与邻接的金属表面之间的吸引力（范德华力），所以，水蒸汽凝聚的可能性增加了，而且可能发生在相对湿度低于

100%时。实验证明，在洁净的细磨过的铁表面上吸附的水层。其厚度从相对湿度为55%时的15个分子层，其指数增长到相对湿度约100%时的90～100个分子层(假定铁的真实面积为其几何面积的两倍)，见图5-1。据研究，认为这样的膜是能维持电化学腐蚀过程的。金属表面凝结出来的水膜，并不是纯洁的水，空气中的气体（氮、氧、二氧化碳）及工业大气中的气体杂质（如二氧化硫、氨、氯化氢和氮的氧化物等）和盐粒等，都会溶解在金属表面的水膜中，使之成为一个电解质溶液，为金属的腐蚀提供了条件。

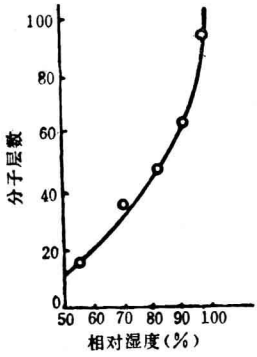


图 5-1 洁净的细磨过的铁表面上吸附水膜的厚度变化与空气中相对湿度间的关系

第四节 大气腐蚀的特点

大气腐蚀的三种类型在腐蚀过程的历程中是有很大的差别的，各有其特点。

一、干的大气腐蚀

这类腐蚀主要是纯化学作用引起的，腐蚀速度较小，破坏性也小得多。

二、湿的大气腐蚀

金属表面在电解液膜下进行腐蚀。因为在大气条件下，水膜

中总是含有溶解的盐或酸，所以这种类型的大气腐蚀，按其历程而言，与金属全浸于电解液中的电化学腐蚀的一般情况相同，且与局部微电池的作用无关。但是，由于电解液层薄，微电池的工作特性又与浸在电解液中时有差别，这种差别在潮的大气腐蚀时表现最为明显。

三、潮的大气腐蚀

这类腐蚀发生在相对湿度低于100%时，但由于水分的凝聚，腐蚀表面上出现极薄的水膜，因而腐蚀过程仍然是在水分-电解液膜下发生。

空气中的氧通过金属表面的水膜比通过完全浸没的液层要容易得多，所以金属在大气中的腐蚀是属于氧去极化腐蚀。在工业大气中，水膜常常是呈酸性，这时可能产生氢去极化腐蚀。但由于氧极易到达阴极，所以氧的去极化作用仍然是主要的。例如钝铁在浓度为 1N 的硫酸溶液的薄膜下，氧去极化腐蚀的作用比氢去极化大 100 倍。而当铁全浸在同样浓度的硫酸溶液中时，氢去极化的作用却比氧去极化大许多倍。

在一定的条件下，腐蚀产物还会影响大气腐蚀的电极反应。伊文思认为，铁和钢的锈层处在湿润的条件下，当氧的通路被限制时，它可以作为氧化剂，即发生阴极去极化反应：

$$4Fe_2O_3+Fe^{+2}+2e\rightleftharpoons 3Fe_3O_4$$

而当锈层干燥时，是透氧的，具有磁性的黑色的Fe_3O_4又被渗入锈层的氧重新氧化变成Fe_2O_3，即：

$$4Fe_3O_4+O_2\rightleftharpoons 6Fe_2O_3$$

可见在干湿交替的条件下，带有锈层的钢，能加速腐蚀的进行。

水膜越薄，氧越容易通过而到达阴极，就越容易进行氧的去极化，但同时也增加金属钝化的可能性。利用这个特点，往往在钢中加入少量合金元素（如加少量铜等），可以促进金属转入钝

态提高对大气腐蚀的耐蚀性。

金属表面的水膜与腐蚀速度的关系，可以定性地用图 5-2 上的曲线表达。

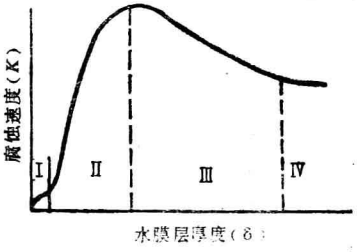


图 5-2 大气腐蚀与金属表面上水膜层厚度之间的关系

Ⅰ—水膜厚度δ=10～100Å的区域，Ⅱ—δ≈100Å～1μm；Ⅲ—δ≈1μm～1mm；Ⅳ—δ>1mm

区域Ⅰ，膜非常薄，还不能看作是完整的和具有电解液的性能，相当于干燥大气中的腐蚀，腐蚀速度很小，属于由化学作用引起的腐蚀。在区域Ⅱ，膜开始逐渐具有电解液特点，腐蚀过程基本上与电解质中电化学腐蚀相同，腐蚀速度随膜的增厚而逐渐加大，相当于潮的大气腐蚀区域。在区域Ⅲ，由于膜的继续增厚，氧通过水膜比较困难了。因此，腐蚀速度也就有所下降。在区域Ⅳ，由于氧通过液膜有效扩散层的厚度已经基本上不随液膜厚度的增加而增加，所以腐蚀速度只是稍为下降了一点。这一区域已经相当于全沉浸在电解液中的腐蚀情况。

第五节 工业大气对金属的腐蚀

大气腐蚀的程度，在很大程度上取决于大气的成分、湿度与温度。基于这种原因，各种天然大气的侵蚀性，在很广的范围内变动着。腐蚀程度最大的是潮湿的受严重污染的工业大气。腐蚀程度最小的是洁净而干燥的大陆大气。对于大多数工业结构的合金来说，最能加速腐蚀过程的是二氧化硫、硫化氢、氯；对铜合金，除上述各种组分之外，氨也能加速其腐蚀，其中特别严重的是二氧化硫的污染。二氧化硫的含量在城市和工业区可为 0.1～100mg/m³。

图 5-3 表示出在实验室中用抛光钢片在纯的和含二氧化硫的空气中，随着相对湿度增加时的试验结果。在做这些实验时，把固体颗粒放到试片上，用来模拟空气中的固体沾污，其结果如下：

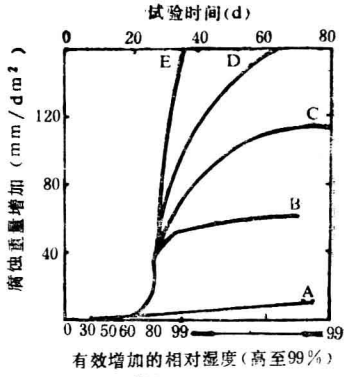


图 5-3 抛光钢试样随相对湿度增加时的锈蚀情况

A—纯净空气；B—有 $(NH_4)_2SO_4$ 颗粒；无 SO_2；C—仅0.01%SO_2 没有颗粒；D—$(NH_4)_2SO_4$ 颗粒 +0.01% SO_2；E—烟粒+0.01%SO_2

(1) 非常纯的空气，腐蚀是很小的，且随湿度增加而有轻微增加。

(2) 在污染的空气中，空气的相对湿度不高于70%时，即使长期暴露，腐蚀也是小的。但在有二氧化硫的存在下，在相对湿度高于70%时，腐蚀率大大增加。

(3) 被硫酸铵和某烟固体粒子污染的空气，会加速腐蚀。

可见，在污染的大气中，低于临界湿度时，金属表面没有水膜，受到的是由于化学作用引起的腐蚀，腐蚀速度很小。当高于临界湿度时，由于水膜的形成，此时便发生了严重的电化学腐蚀，所以腐蚀速度便突然地增加。

对于大气腐蚀的防止方法常常是更换耐腐蚀的材料。若更换耐腐蚀的材料较贵，可采用加覆盖层的方法，如涂涂料、表面贴玻璃钢以及喷涂耐蚀的合金材料等方法。这些将在第六章讨论。

第六节 均匀腐蚀

均匀腐蚀是大气腐蚀中最常见的一种腐蚀形式。化学或电化学反应在全部暴露的表面或大部分表面积上均匀的进行，则是均匀腐蚀的一般特征。金属变薄了，最后破坏。例如，某造纸厂造

纸车间的排汽罩是用铁皮制成的，经过一段时间后，排汽罩全部表面显示出基本同一程度的腐蚀。

从重量上看均匀腐蚀或全面腐蚀，代表着金属的最大破坏。但从技术观点看，这类腐蚀并不害怕，因为根据比较简单的试验，就可以准确的估计出设备的寿命。只要做一做试样浸入所用介质的试验就够了。防止或减轻均匀腐蚀的方法有：(1) 合理选材，对于均匀腐蚀速度特大的情况尤为重要。(2) 覆盖层保护（有机涂层、无机涂层、金属涂层等）。(3) 介质中添加缓蚀剂。(4)阴极保护等。这些防护方法既可单独使用也可联合使用。局部腐蚀在性质上更危险，且更难预测。因此，局部腐蚀比均匀腐蚀危害更大，应引起重视。

第六章　制浆造纸设备防腐蚀施工

学习制浆造纸设备的腐蚀与防护原理，其目的是要解决设备的防腐蚀问题。要掌握这些方法原理和解决一定的实际问题，关键在于施工实践。在前面我们曾介绍了腐蚀与防护的基本原理，因此，在本章中将重点叙述在制浆造纸工业中常用的防腐蚀施工方法。

第一节　工业涂料的涂装方法及涂装程序

用涂料涂装制浆造纸设备的目的，一是为了获得具有色彩鲜艳、光亮丰满、经久耐用的涂层，二是为了获得具有优良耐蚀性能的保护性涂层。要达到这些目的，除了选择优良的涂料外，还必须选择适当的涂装方法及设备。

涂料的涂装方法很多，必须根据产品质量要求、涂料本身的性能及多快好省的原则进行选择。常用的涂装方法有刷涂、揩涂、浸涂、滚涂、淋涂、空气喷涂。目前较为先进的涂装方法有电泳涂装、静电喷涂、高压无空气喷涂以及粉末喷涂等。使用这些先进的涂装方法不仅可以提高劳动生产率、改善劳动保护，同时对涂料的质量、利用率也可大大提高。

一、涂料的涂装方法

1．刷涂

刷涂是人工以刷子涂漆的一种方法，这是最古老、最普通采用的涂装方法。

此法的优点是：省涂料，工具简单，施工不受场地、物件形状、尺寸大小的限制，通用且适应性强。

刷涂操作要点：刷毛浸入漆料的部位不应多于毛长的三分之一，然后依次先斜后直、先上后下、先左后右纵横施涂，成为均匀一致的薄膜层，最后用漆刷轻轻修饰边缘棱角，使成为平滑光亮的漆膜。刷涂垂直表面时，最后一次刷涂，应由上向下地进行；刷涂水平表面时，最后一次刷涂，应按光线反射的方向进行。注意漆膜厚薄应均匀适中，过厚易皱皮，过薄要露底。

2．浸涂

浸涂是将被涂物件浸入盛漆器中，经过一定时间后，用悬挂的吊钩把浸漆的物件取出。设备操作简单，能连续地进行机械化或自动化生产，最适宜于单一品种的大量生产。

浸涂适用范围：

① 被涂物件不宜过大，表面几何形状要简单。

② 被涂物件，不要求细微修饰。

③ 对含大量低沸点溶剂及重质颜料的涂料不宜采用此法。

④ 仅能浸涂表里同一颜色的物件。

此法所得涂层厚度取决于涂料的粘度。

3．滚涂

滚涂分手工滚涂和机械滚涂两种。

手工滚涂：系采用羊毛或其它多孔性吸附材料制成的辊子，操作时先在平盘内滚以漆液。再施加轻微的压力，施涂于被涂物面。此法适用于大面积涂装，获得的涂层均匀且无流挂现象。但边角不易涂到，须用刷涂修补。

机械滚涂：该法广泛应用于铁皮、纸张、塑料薄膜等平整材料。其最大优点是：能采用较高粘度的涂料；因为固体含量高，涂层就较厚；可节省大量溶剂，滚涂质量较好，有利于机械化自动

化生产，生产效率高，劳动保护好。

4．淋涂

这种方法适合于大批单一大平面的成品，如缝纫机台板的涂装。漆液粘度和输送带速度调整好后，特别适合于流水线生产。

5．揩涂

这是常用的一种手工操作，主要用于木器清漆涂装，很少用于金属表面的涂装。

6．空气喷涂

喷涂原理：用喷枪作工具，以压缩空气的气流，将涂料从喷枪的喷嘴中喷成雾状液，分散沉积的一种涂装方法。

此法施工效率高，是比较好的方法之一。尤其是喷涂大表面的物体时，更显得快速而有效，可以获得薄而均匀的涂层。对于有缝隙、小孔的物面，以及倾斜、曲线、凹凸不平的地方都能涂布均匀。大部分涂料都可用喷涂法。对于快干挥发性漆如硝基漆、过氯乙烯漆等，获得质量较高的涂层更为显著。

空气喷涂关键在于喷枪技术操作和涂料的调配，这些问题只有通过大量的实践，才能逐渐得以解决。

7．高压无空气喷涂

高压无空气喷涂是一种新方法，对大面积涂料施工更为合适。其基本原理是利用压缩空气作动力，驱动往复运动的柱塞泵（简称高压泵）使涂料获得15～17.5MPa的高压，通过蓄压器、涂料过滤器和专用喷枪而分散雾化沉积的一种方法。如何获得理想的喷涂质量，需要熟练掌握设备使用技术，这就需要通过实践去逐步掌握，因此这里不作详细叙述。

8．静电喷涂

静电喷涂是借助于高压电场的作用，使喷枪喷出的涂料雾化得很细，并使涂料雾滴带负电，通过静电引力而沉积在带异电荷的工件表面的一种涂装方法。采取静电引力来涂装可以形成先进的、连续生产流水线，因此目前应用很广泛。

优点是：① 涂料利用率高，可达80～90%甚至更高一些，一般空气喷涂，涂料利用率只有30～60%。② 涂料飞溅量极少，且可以远距离操作，因而劳动卫生、安全条件获得了一定的改善。③ 不仅劳动生产率高，而且涂层质量好。

缺点是：需要使用高达1000kV的直流电压，因此要严格注意操作安全。另外还要求有较高的操作技术。

静电喷涂对涂料的要求是：易于带电，涂料的电阻率在5～50MΩ·cm比较合适。目前用于静电喷涂的涂料种类有：酚醛树脂涂料、环氧树脂涂料、醇酸树脂涂料、丙烯酸树脂涂料、氨基醇酸树脂涂料、苯乙烯醇酸树脂涂料、聚氨基甲酸酯树脂涂料和聚酯树脂涂料等。这些树脂涂料的性能各有差异，应根据工件具体用途进行选择。

一般情况下涂料的电阻低些好，如电阻过高可适当添加低电阻的极性溶剂来降低。

静电喷涂对溶剂的要求是：沸点高（沸点低的溶剂因蒸发较快使涂层呈桔皮等），一般溶剂的沸点在120～210℃较好。随之调整用量。极性大，溶解性能好。

9．粉末涂装

前面介绍的几种涂料涂装方法，所用的涂料都是液状的。要获得较厚的涂层，就需要反复涂装多次，如采用粉末涂装就可以克服这些缺点。

目前粉末涂装有流化床涂装法和粉末静电喷涂等。

(1) 流化床法　在一个遮盖的容器中，将压缩空气通过容器底部多孔隔板吹入，使容器内部的粉末涂料呈悬浮状浮游，即沸腾状态。此时将预热到高于粉末涂料熔化温度的被涂工件侵入容器粉末中。粉末碰到工件表面而熔化并粘附在工件表面上，再经塑化形成均匀的涂层。此法操作安全，熔涂时间很短，对于大工件、形状复杂的工件也能得到较均匀的涂层。

使用流化床进行涂装时的注意事项：

① 流化床的结构：有圆形、方形等的流化床。要求结构简单，内壁光滑，避免死角，最好设有振动装置。

② 流化床中透气隔板：要求多孔且密度分布均匀，多采用纤维板、泡沫多孔塑料板、粉末金属多孔板、陶瓷多孔板等。

③ 粉末涂料粒子大小及形状：以通过 50～100 目/in(英寸)筛孔较好，粒子近于球形。

例如，用聚氯乙烯粉末涂料，流化床涂装工艺流程如下：

$$\text{工件表面处理}\longrightarrow\text{工件预热}\xrightarrow[6\sim8\text{min}]{300\sim320℃}\text{涂装}$$

$$\xrightarrow[5\sim8\text{min}]{180\sim210℃}\text{加热塑化成膜}\xrightarrow[10\sim15\text{min}]{200\sim220℃}\text{空气冷却}$$

$$\xrightarrow[40\sim60\text{s}]{}\text{浸水冷却}\rightarrow\text{补涂}\rightarrow\text{成膜}$$

(2) 静电喷涂　粉末涂料用静电喷涂也是一项新技术。它的工作原理是在高压电场作用下，使粉末带电。由于电场力的作用，使粉末附着于工件表面。使用电压通常为 90kV。手提式静电喷涂尤为方便，只要移动喷枪和转动工件，便可获得均匀的粉末涂层。

此外，粉末涂料涂装还有静电流化床涂敷法、粉体散布法、火焰喷涂法、弥散胶体法、粉末电泳涂装法等。

10. 电泳涂装

电泳涂装是用水溶性涂料，根据电泳原理在工件表面形成涂层的涂装方法。国外于 1962 年用于生产，我国于 1965 年研制成功并用于生产。其优点是：① 涂装迅速，劳动生产率高，劳动强度低。② 电泳漆是用水作溶剂，避免了有机溶剂中毒和火灾等危险，从根本消除了漆雾，大大改善了劳动条件。③ 电泳涂层均匀，附着力强，质量好，适用于复杂形状的工件。④ 涂料利用率达到 90～95%。⑤ 应用范围广，各种金属件均可应用，缺点是使用设备较多。

二、涂料的涂装施工程序

涂料涂装工序合理与否，对涂层的质量关系很大，通常涂料涂装程序为：

表面处理——→涂底漆——→刮腻子——→打磨——→涂二遍底漆——→涂面漆——→抛光擦亮。

1．表面处理和涂装前的准备

① 被涂工件的表面预处理，即除油、除锈、表面转化等。

② 涂料选择、调色。

③ 涂装方法选择和环境条件保证等。

2．涂底漆

这是最基础的涂装工序，根据不同用途选择不同类型的底漆。底漆主要分保养底漆和一般防锈底漆。

3．刮腻子

由于涂过底漆的工件表面不一定很平整，往往留有细孔、裂缝、针眼以及其它凹凸不平的地方。要求较高的装饰性涂层表面在涂面漆前应刮腻子，以使涂层修饰得更平整光滑，改善外观。

涂刮腻子的方法：

① 用手工以木质、玻璃钢、硬橡皮的刮刀涂抹。

② 将腻子调稀后用大口径喷枪喷涂。

③ 用机械方法进行大面积涂刮。

4．打磨

涂过腻子的工件，干燥后表面粗糙不平，必须采用打磨的办法消除，以增加涂层之间的结合力。

打磨时，采用具有高硬度及切削性能的天然或人造的粒状矿物打磨材料。多采用砂布、水砂纸或浮石。

打磨方法：

① 干法：直接用打磨材料打磨。

② 湿法：采用水、肥皂水或松香水等溶剂润湿表面，用水砂

纸或浮石打磨。

5．涂二道底漆

涂二道底漆的目的是专为填平已打磨平滑的腻子层表面残余的针孔、划痕等缺陷。对于装饰性要求不高的保护、防腐等涂层可以不涂二道底漆。

6．涂面漆

这是完成涂装工序的最后步骤。有时为了增加涂层的光亮美观、丰满或提高涂层的防腐蚀性能，在面漆上再涂上一层或几层清漆罩光。

7．抛光擦亮

用于装饰性很高的涂层，一般是在涂层表面涂上抛光膏或细抛光磨料，用棉纱或细布进行手工或抛光机抛光。

第二节　玻璃钢衬里施工

一、玻璃钢衬里用料

针对玻璃钢衬里的破坏原因，对衬里层的要求应该是：耐腐蚀，耐介质渗透，树脂与玻璃纤维和被保护基体表面的粘附力高，玻璃钢衬层固化时存在的内应力低，玻璃钢衬层由于温度变化与基体间产生的温差应力低。为了达到上述目的，合理用材和正确施工显得尤为重要。

1．树脂的选用

针对环境介质的腐蚀性，正确选用耐腐蚀树脂是选材过程中首先要考虑的问题。目前，耐蚀玻璃钢衬里常用的树脂有环氧、酚醛、呋喃、聚酯树脂等。其中环氧树脂的性能显得较为优越。它粘附力高，固化收缩率小，固化过程中没有小分子副产物生成。其组成玻璃钢的线膨胀系数与基体钢材差不多，因此它是一种比较理想的玻璃钢衬里用树脂。一些耐蚀性较好，但粘合性能较差的

树脂，用环氧改性后，既可保持原有的耐蚀性，又可提高了其粘合能力。如呋喃树脂由于粘合性差，不宜单独用作玻璃钢衬里，经环氧改性后，一般都取得较高的效果。表 6-1 列出了几种常用玻璃钢衬里的树脂胶液配方。

表 6-1　　几种常用玻璃钢衬里的树脂胶液参考配方

材　料	胶粘剂名称					
	环氧	酚醛	呋　喃	聚酯	环氧酚醛	环氧呋喃
环氧树脂，E-44	100				60	70
酚醛树脂		100			40	
呋喃树脂			100			30
不饱和聚酯				100		
间苯二胺	15				15	15
乙二胺	(6～8)					
苯磺酰氯		8～10	8～10			
磷苯二甲酸二丁酯			(另加磷酸少量)	10	10	10
过氧化环己酮				4		
萘酸钴				1～1.25		
苯乙烯				10		
填料	一般不加，当有传热要求可适当加入石墨粉					
稀释剂	取决于胶粘剂的粘度，一般不超过20%，考虑用活性溶剂					

表 6-2　　底层胶液参考配方

材　料	基　体	
	碳　钢	混凝土
环氧树脂，E-44	100	100
乙二胺	6～8	6～8
间苯二胺	(或15)	(或15)
填料	20	20
丙酮	30～40	40～80

为了提高衬层与基体的粘合力，选用环氧树脂作为底层涂料也是比较适宜的，表 6-2 所列是环氧底层胶液的参考配方。从表 6-3 可以看到，以环氧为底层的玻璃钢衬层与钢基体有较好的粘结强度。

表 6-3　　不同树脂对碳钢的粘合强度(单位：kg/cm²)

底料	环氧玻璃钢	酚醛玻璃钢	呋喃玻璃钢	环氧-酚醛玻璃钢	环氧-呋喃玻璃钢	酚醛-呋喃玻璃钢
环氧	107.2	112.5	108.5	91.5	118.5	51.8
酚醛		38.5				
呋喃			7.0			
环氧-酚醛				143.4		
环氧-呋喃					99.0	
酚醛-呋喃						9.8

2. 树脂含量与固化度

树脂含量是指玻璃钢中树脂的重量百分数。衬里层主要是起屏蔽作用，设备受力是由金属外壳来承受。这就是说，衬层中玻璃纤维的作用是作为骨架，增加衬层的厚度和整体性，而不是受力，所以玻璃纤维的含量只要能达到上述要求则越低越好。因为在玻璃钢衬里中，介质的渗透易通过界面或未被胶合的纤维表面进行，纤维直径只有几微米，一股玻璃纤维束就有数十根。例如 1cm³、50%树脂含量的玻璃钢其界面面积可达 1500cm²，所以纤维含量高，相应渗透的可能途径会多。树脂不但起胶结玻璃纤维的作用，而且起到封闭玻璃纤维的作用，树脂含量以高为好，一般为 50～70%。若含量太高，不但施工会出现胶液流淌现象，且衬里的综合性能会相应降低。

为了提高树脂的耐蚀性、抗渗性、不溶性以及使树脂尽可能固化完全是非常重要的，树脂的固化程度与固化剂用量、固化温度、固化时间等关系很大，施工前，有必要对固化度进行测试，以确定完全固化的条件。

目前多采用溶剂萃取法进行测定。树脂固化是从溶（熔）状

态转变为不溶（熔）状态，故其完全固化程度可根据萃取前后的重量变化大小来加以确定：

$$固化程度=(1-\frac{G_1-G_2}{G_0})\times 100\% \qquad (6-1)$$

式中 G_1——试样萃取前的重量＋试纸重量；

G_2——试样萃取后的重量＋试纸重量；

G_0——试样萃取前的重量。

萃取溶剂可根据不同树脂而定，例如采用丙酮或氯甲烷等。

3．添加剂的用量

玻璃钢衬里用的胶粘剂与涂料相似。为了获得适宜施工的、浸润性强的粘稠液体，在树脂中要加入固化剂、溶剂、增塑剂或填料等各种添加剂。

溶剂、固化剂、增塑剂的添加量应严格按配方加入，防止过量，以避免增加树脂内的挥发组分和易溶组分，降低衬里层的抗渗性，增加树脂固化收缩率等。特别是溶剂，只要满足了施工的要求，就应尽量少用或不用。若能采用活性溶剂则更好，但用量亦不宜过多。

玻璃钢衬里使用的胶粘剂一般是不加填料的，可以认为玻璃纤维就是这些树脂中的填料，其加入不但起到骨架的作用，而且调整了玻璃钢衬里的线膨胀系数和固化收缩率，减缓了衬层的内应力。但有时为了满足衬里设计的要求（如要求衬里具有导热性、耐磨性等），往往在胶粘剂中加入石墨粉或辉绿岩粉等填料，以提高衬层的传热性能或耐磨性能。

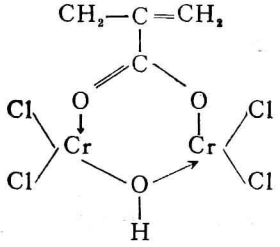
4．玻璃纤维的选用及处理

在化工防腐衬里设备中，设备的强度和刚性均主要由钢壳承担，衬层则起屏蔽作用，故选择的玻璃纤维制品应该是那些容易被树脂所浸润、组成玻璃钢有较高含胶量的制品。通常多采用0.2mm厚的无捻粗纱方格布。当设计的衬里层较厚时，为了减少施工量，可选用0.4～0.5mm的厚布。但为了保证底层玻璃布与

基体粘合良好，以及面层树脂含量高，在靠近底、面数层内，仍以选用 0.2mm 的玻璃布为宜。

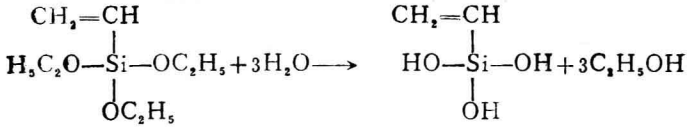
为了拉丝的需要，一般玻璃纤维表面沾有石蜡。石蜡属低能量表面物质，为饱和烃类，其临界表面张力远小于一般树脂，几乎不可能被树脂所浸润。若不除去，制得的玻璃钢，其纤维和树脂就没有或只有很弱的粘附力。这样的玻璃钢，就必然不耐介质的渗透，所以玻璃纤维使用前必须进行脱蜡处理，并严格干燥。通常的办法是将玻璃纤维织物加热，使石蜡挥发、烘烧而除去。加热温度可选低温（250～300℃）、中温（300～450℃）或高温（>450℃）。低温热处理时需要 2h，高温处理几十秒就可，经处理后石蜡浸润剂的含量可少于 0.1%。纤维经热处理时必须控制不超过 500℃，玻璃纤维在 500℃处理 1min，强度会下降 40～50%。一般认为经热处理后，玻璃纤维的强度下降率不超过 30～40%。

用加热的方法除蜡固然可以，但难免由于温度过高而使纤维强度下降太大。另外，经加热处理的玻璃纤维要立即使用，或注意干燥保存，不然返潮后，吸收了水分亦会影响纤维与树脂的粘结强度。若在拉丝时用表面处理剂代替石蜡，或在加热处理用表面处理剂处理纤维，则效果更好。这种化学方法所用的表面处理剂是一种偶联剂，它可以和树脂以及玻璃纤维形成化学键，增加了其间的粘合强度。常用的偶联剂有硅烷类和有机酸氯化铬络合物类。前者如乙烯基三乙氧基硅烷$CH_2=CHSi\cdot(OC_2H_5)_3$，后者如沃兰：

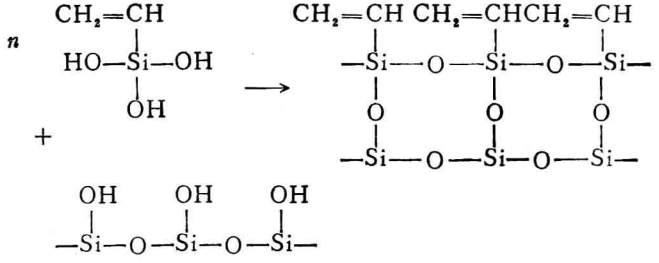


下面以乙烯基三乙氧基硅烷为例阐明偶联剂的作用机理：

首先乙烯基三乙氧基硅烷水解生成硅烷三醇：



然后硅烷三醇与玻璃纤维表面的羟基发生脱水反应，同时分子间聚合成膜。从而使玻璃纤维变为具有憎水、亲有机溶剂的性质：



其中 $CH_2=CH-$基团可与合成树脂的$-CH=CH_2$，$-NH_2$，$-CH-CH_2$等反应生成化学键。



于是通过偶联剂的作用树脂与玻璃纤维的粘结强度大大提高。

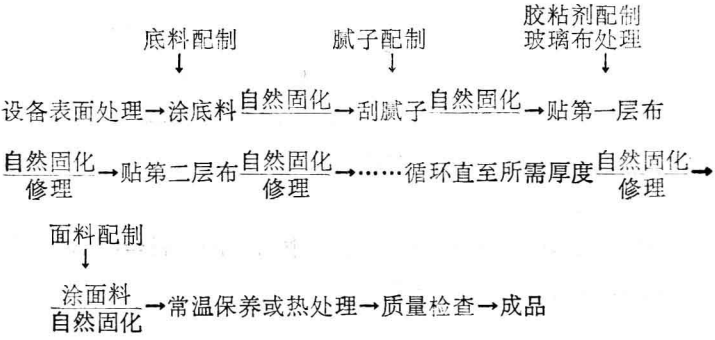
实用中通常把硅烷偶联剂配成0.5～1%的乙醇溶液，涂在需处理的表面，干燥后就可上胶。

二、玻璃钢衬里施工的基本原则

1. 施工操作法及质量要求

玻璃布衬贴操作方法可分间歇法和连续法两种：间歇法衬贴是每贴一层布，待干燥（或热处理）后，再贴下一层布，直至所需的厚度。连续衬贴法是连续将玻璃布一层又一层地衬贴至所需的厚度。很明显，间歇法胶粘剂内的挥发性组分容易排除，含胶量较大，质量容易保证。因此，它特别适用于要求衬层较薄的设备

施工。对于厚层衬里来说，由于衬贴层数多，多层衬贴的施工期就会很长。另外厚层衬里的内层树脂含量可以低些，因此可以考虑采用连续衬贴或分次连续衬贴的方法(即每次连续衬贴 3～4 层才热处理)。事实上，衬玻璃钢化工设备一般都比较大，一般需要半天、一天或几天才贴完一层玻璃布，这时胶粘剂已经固化了。另外，衬贴弧形面及立面时，连续衬贴比较困难，未固化的厚层树脂玻璃布很容易自重而下坠、皱褶，施工质量难以保证。因此化工设备大都采用间歇分层衬贴。其工艺流程如下：



总之，不管采用哪一种操作方法，施工时必须先涂刷胶浆于表面才衬贴玻璃布。要使树脂充分浸润纤维织物，填满纤维间的空隙，把空气彻底排净；同时要待溶剂挥发得尽可能完全和树脂初步固化后才进行热处理。只有这样才能做到尽量避免针孔和出现空洞。

2．玻璃钢的热处理

热处理可以提高固化速度、缩短工期和使玻璃钢衬层质量较好，故在有条件的情况下，宜进行热处理。为了保证衬层质量，一般衬贴完毕后要经过一段室温放置，进行干燥后才进行热处理。热处理温度一般比使用温度高 20℃左右。通常加热的最高温度：环氧为 80～90℃，酚醛 120℃左右，呋喃可到 130～150℃，聚酯一般常温固化即可，有时在放置 1～2 天后在 80℃处理几小时。

在热处理时升降温度不能过快，一般为10℃/h。有些树脂（如酚醛）在热处理升温时，还在较低温度时（40～60℃）保温一段时间，以便于彻底干燥和交联时生成的小分子慢慢析出，在到达最高加热温度时，亦要保温较长时间，以待树脂彻底固化才降温。

最后应该指出，玻璃钢衬里施工的卫生条件是比较差的。在设备内施工，排毒通风比较困难。玻璃钢衬里抗渗蚀能力也不是很理想。选用玻璃钢衬里时应认真考虑是否有其他可行的防护办法，不宜过多采用。

第三节 橡胶衬里

一、橡胶衬里技术的发展及衬里的性能

橡胶衬里与涂层和玻璃钢衬里不同。它是把整块已加工好的橡胶板利用胶粘剂粘贴在金属表面上，将腐蚀介质与金属基体隔开，而起到防护的目的。

橡胶衬里是一种应用悠久的防腐技术，早在1855年就已应用于纺织设备的部件上。自从19世纪末发现硬天然橡胶粘合在金属表面，再经硫化，可以获得很高的粘合强度后，橡胶衬里防腐越来越受到重视，但是用天然橡胶做成的胶浆把软胶粘贴在钢铁表面上，其粘合能力是比较低的，并不适宜做钢设备的衬里。第一次世界大战后，制造出了一系列由天然橡胶衍生出来的胶粘剂，如环化橡胶、氯化橡胶等，它们既可粘硬胶，又可粘软胶。这样，橡胶衬里的应用范围又进一步得到扩大。自第二次世界大战后，又发明了一系列耐腐蚀性能优异的合成橡胶，如氯丁橡胶、丁基橡胶、丁腈橡胶等等，橡胶衬里的应用面就更广了。近年来，由于更多性能优异的合成橡胶和胶粘剂的出现，使橡胶衬里不单能粘贴在金属表面，而且也能衬贴在混凝土或玻璃钢等其他材质的表面上。过去，由于受到硫化设备的限制一般衬胶设备尺寸都不

很大，自从自身硫化技术、低温热水硫化技术等出现后，橡胶衬里设备的尺寸可以说已不受限制。目前全世界已有数以万计的装置是采用天然或合成橡胶衬里防护的，可以认为，橡胶衬里是一种不断发展的衬里技术。橡胶衬里技术在我国的应用亦有较长的历史，过去多使用天然橡胶做衬里。随着我国合成橡胶工业的发展，可以预料对性能优异的合成橡胶的应用将会日益广泛。

天然橡胶和合成橡胶都具有较高的化学稳定性，可耐一般非氧化性强酸、有机酸、碱溶液和盐溶液，仅在强氧化性酸和芳香族化合物中不稳定，故橡胶衬里可用在腐蚀情况较苛刻的生产环境中。

橡胶衬里是把预先加工好的板材粘贴在金属表面上，其接口可以通过搭边粘合。因此橡胶的整体性较强，没有象涂料或玻璃钢衬里固化前由于溶剂挥发等所产生的针孔或气泡等缺陷。橡胶衬里层一般致密性高，抗渗性强，即使衬层局部地区与基体表面离层，腐蚀介质也不容易透过。

橡胶衬里具有一定的弹性，而且韧性一般都比较好。它能抵抗机械冲击和热冲击，可应用于受冲击或磨蚀的环境中。

橡胶衬里的突出优点是与钢铁的粘合力强，比用一般树脂胶粘剂粘贴材料的粘合力强很多。要把经硫化后的硬橡胶衬层从金属表面剥离时，往往发生橡胶本身的内聚破坏，因此橡胶衬里可在真空环境下使用，而其他种类的衬里(如衬塑料、衬玻璃钢等)由于与基体表面的粘合力相对较低，一般是不适宜在负压条件下应用的。

未经硫化的橡胶具有良好的可塑性，在热压下可做成所需的形状，因此橡胶片就比较容易通过热压或热熔的办法紧密地衬贴在形状复杂的金属表面上。

橡胶衬里的施工条件比涂料、玻璃钢的施工条件大为优越，它不需要经过从液态变为固态的过程，施工时由于溶剂挥发带来的毒性比较小，施工方便、快捷。

橡胶衬里的缺点是使用温度一般较低，如橡胶衬里设计的长期使用温度：硬胶为0～65℃，软胶、半软胶为－25～75℃。对常用品种来说耐强氧化性介质和溶剂的性能较差，随着新的橡胶品种的出现和应用，相信这方面的不足会逐步得到解决。

国内目前橡胶衬里主要应用天然橡胶衬贴在钢或铸铁的表面，合成橡胶的应用仍比较少。天然橡胶与丁腈橡胶等随它们的含硫量不同，分有硬胶、半硬胶和软胶几种。橡胶的含硫量越高，橡胶分子的交联度越高，衬里层越硬，粘合性、耐蚀性、耐热性、抗渗性等都比较好；含硫量低，衬里层软，具有较好的弹　能承受较大的变形，所以适用于温度变化大和有冲击、振动的场合，而其他性能就比硬橡胶差。在有腐蚀，又有温度变化和磨损的情况下，可考虑采用软-硬夹层衬里形式，以充分发挥其各自的优点。一般选择原则如表6-4所示。

表 6-4　　衬胶结构形式的选择

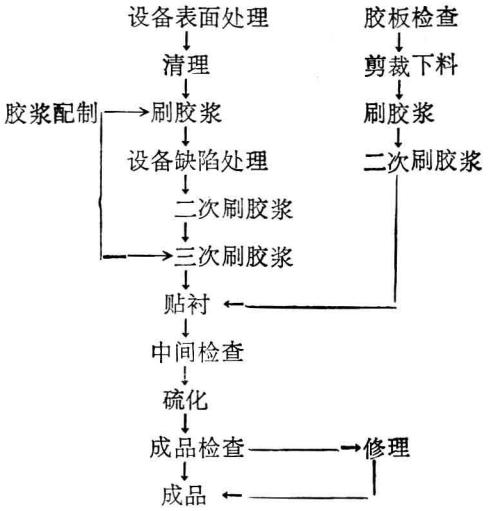
胶　种		厚度，mm	适用范围
硬橡胶		2～6	管件，搅拌器，贮槽，槽车，塔，反应器，离心机
联合衬里	硬(底层)	2	适用于受冲击、摩擦、温变较大的场合
	软(面层)	2	
联合衬里	硬(底层)	2	泵，离心机，排风机，槽车，贮槽，反应器，管件
	半硬(面层)	2	
半硬胶		2～6	

橡胶衬里的应用场合极广：它可以作为设备衬里，使用在压力小于0.6MPa和真空度小于80kPa的情况下；可以作为旋转零件（如搅拌浆、泵叶、鼓风机叶轮等）的外衬防磨蚀材料；还可以作为砖板衬里的不透性底层。据报道目前橡胶衬里设备的容积可达1万m^3，容器直径可达20m以上。橡胶衬里也可应用在体积较小的泵、阀、小口径管等方面。只要技术熟练的衬胶工人

的手或工具可到达的地方，都可以进行橡胶衬里防腐。

二、橡胶衬里工序

橡胶衬里是把未硫化的具有可塑性的橡胶片用胶浆粘贴在金属表面上（也可粘贴在混凝土、玻璃钢、木材等表面），再经硫化处理，使橡胶与硫化剂反应而成为不可塑的、粘合牢固的保护层。衬里工序如下：



对于不同材料的基体、不同种类的橡胶，所使用的胶浆是不同的，硫化的方法和条件也不一定相同，但衬里的工艺过程则没有多大差别。目前衬里用的橡胶都配套有适用的胶浆，并附有硫化条件，使用时必须按规定选用。

三、橡胶衬里施工技术要求

橡胶衬里在造纸工业中常作为块状材料复合衬里的底层或单独用于设备衬里，以防止金属遭受腐蚀。

1．对金属基体的技术要求

衬里设备基体常用碳钢或铸铁，它们与橡胶的结合力都很高。铸铁、铸钢有气孔、砂眼等缺陷时比在钢板上难衬。

金属设备的结构对衬里质量有着重大影响，所以对金属结构的要求很严格，具体要求如下：

① 衬里设备的表面必须容易用眼看到，用手或用工具接触到。表面凹凸不平处的深度不得大于3mm，并不应有砂眼、气孔、焊瘤、熔渣和缝隙，如图6-1所示。

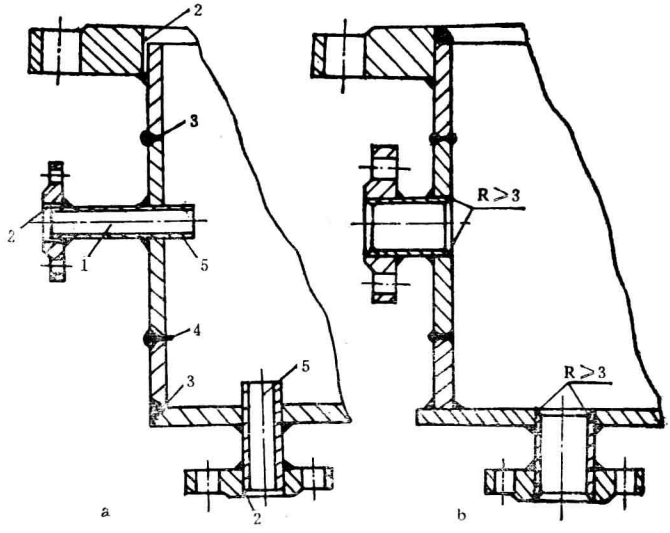


图 6-1 对金属结构的要求

a—不正确 b—正确

1—细而长的接管；2—未焊的缝隙；3—未焊透的缝隙；4—凸出的焊瘤；5—突出的接管

焊缝表面应为圆弧形，否则应进行打磨（如图6-2），也不应有锐角（如图6-3）。

图6-2中a种单面焊缝，一般不宜采用，因焊缝不易全部焊透，而且焊透的部位高低不平，往往形成焊瘤。b和c在衬里的金属设备上较常用，如果焊缝均匀平整，则可直接用于衬里；如

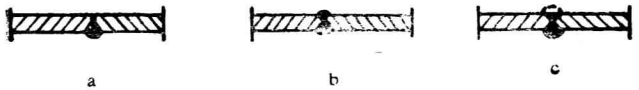


图 6-2 对焊缝的要求

a—不正确 b—可以采用 c—加工处理的焊缝

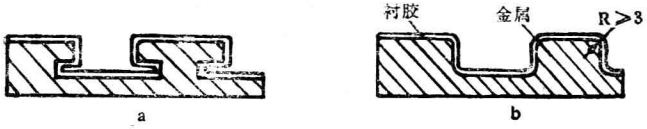


图 6-3 对尖角凹槽的要求

a—不正确 b—正确

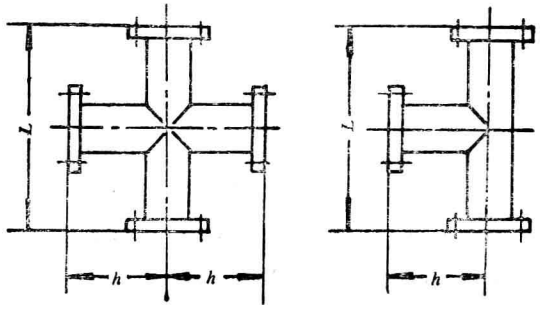
果焊缝不平和有砂眼、漏焊和未焊透等缺陷，则应加以补焊和打磨，以免被凸起之焊缝刺破胶板，或在凹陷、砂眼及未焊透等地方留下空气，造成衬里鼓泡现象，影响衬层质量。

② 设备拐角、法兰口部位均应采用两面焊接，并将焊接处打磨成半径不小于 3mm 的圆角。

③ 为了便于衬里施工，管子长度可按管径而定。

④ 三通管、四通管等管件由于管内有焊接缝，故主管和支管不宜太长，否则难以保证焊缝的严密。其允许长度如下：

一般三通、四通等管件的要求：



直径，mm	L，mm	h，mm
25	100	60
37	150	75

50	200	100
75～100	225～250	125
125～200	250～300	125～150
≥200	为直径的2倍	为直径的1倍

⑤ 弯管只允许在一个平面上弯曲，曲率半径应小于管径的1/4，弯管的展开长度应尽可能的短些。一般可参考下述尺寸：

管外径，mm：　45　56　75　100

中弦展开长，mm：240　330　380　540

当有超长部分必须切断，分别衬胶，以法兰联接，如图6-4。

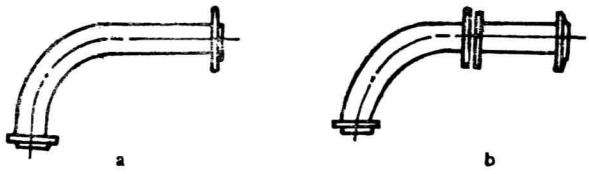


图 6-4　弯管超长部分的切断图

a—不正确　b—正确

⑥ 装配的衬里部件最好采用焊接，不宜用丝扣和键、销连接。

⑦ 衬里设备、管道和管件等的一切焊接加工，例如焊接保温钉、支承脚等，均应在衬里使工前完成。

⑧ 定型和通用设备需要衬橡胶时，必须按技术要求进行修改结构。

⑨ 设备、管道和管件在衬里前必须按规定进行气密性试验和强度试验。

⑩ 衬里设备应有足够的刚度和强度，以免承受载荷变形，破坏衬里层。如橡胶衬里的设备要靠本身通入蒸汽进行硫化时，必须考虑承受蒸汽压力所需的强度。

2．胶板的收缩率与橡胶片的预收缩处理

衬里用的胶片在生产过程中，由于压延成型，而存在一定的拉伸应力。在加热硫化时就会发生收缩，其收缩量的大小与硫化

温度、时间、填料的类别及多种因素等有关。如图 6-5 所示为某一胶种随温度升高，收缩率变化的情况。这种收缩在衬层界面上必然产生一个收缩应力，致使橡胶片有离壳的趋向。如果是管道衬胶，特别是长管道，问题更加突出。

橡胶片的预收缩处理通常是在热板上加热到 60℃，处理 15min。

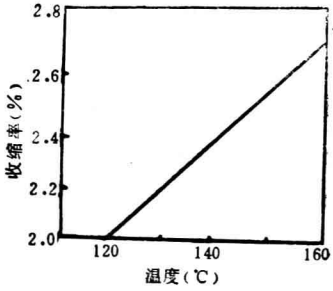


图 6-5 某胶种的温度-收缩率关系示意图

3. 衬里施工的技术要求

(1) 衬里层结构的选择 选用橡胶衬里，应根据生产条件(介质的腐蚀性、工作温度等) 和衬里施工条件，来决定可否采用橡胶衬里以及采用的橡胶牌号和衬里层次等。一般情况可分为下述 7 类：

① 固定的、静止的设备：如计量槽、贮槽等可视接触介质性质等的不同，采用单层 3～4mm 厚的 509 号、1751 号硬橡胶衬里，或 1.5mm 厚 1814 号硬橡胶底层与 3mm 厚 1976 号软橡胶面层的复合衬里。

② 运转与转动的设备：如泵、通风机、离心机的转鼓等，如需进行机械切削加工时，常衬以厚 3～6mm 的硬橡胶。但腐蚀性介质内含有固体悬浮物，能使衬里表面磨损的泵(包括输送管道) 和搅拌机等，则衬以厚 1.5mm 硬橡胶 (如 1814 号) 底层与所需厚度软橡胶 (如 1976 号) 面层的复合衬里。

③ 当设备外表面可能经受撞击时，可采用厚 1～2mm 软橡胶底层与厚 3～5mm 硬橡胶面层的复合衬里。

④ 大多数气体会扩散透过软橡胶，所以在气体中使用的设备最好衬硬橡胶。

⑤ 由于温度等影响可能引起硬橡胶变形的设备，可采用厚1.5～2mm 软橡胶底层，厚 3～4mm 硬橡胶中间夹层，与厚1.5～2mm 的软橡胶面层的三层复合衬里，此类衬里的软橡胶的搭接缝。

⑥ 大型设备采用敞开法硫化时，常用厚 3～6mm829 号和2566 号单层软橡胶衬里或厚 1.5mm 软橡胶底层、厚 1.5～3mm 的硬橡胶中间层与厚 1.8mm 软橡胶面层的三层复合衬里。

必须考虑采用开口硫化法时，橡胶与金属的附着强度很低，不超过2.5MPa(在加压下硫化时橡胶衬里的附着强度为5～6MPa)。

⑦ 当温度或介质浓度等超出橡胶衬里允许范围时，则应在橡胶衬里层上再衬以块状材料等的复合衬里。

按上述结构进行衬里时，由于胶片的处理和施工条件的不同，所用的橡胶浆也不同。1751、1814、509、2109 等牌号硬橡胶迭合和互相贴合用 2572 号或 1113-B 胶浆。1976、829、2566 等软橡胶迭合用 4508 号胶浆。软橡胶与硬橡胶贴合时，硬橡胶表面上刷两遍 2572 号胶浆和一遍 4508 号胶浆；软橡胶表面刷 2～3 遍 4508 胶浆。硬橡胶与金属粘贴时，两者表面上均刷 2572 号胶浆。软橡胶与金属粘贴时，软橡胶表面上刷 2～3 遍 4508 号胶浆，金属表面刷两遍环化胶浆和一遍 4508 号胶浆。

(2) 金属表面的处理　金属表面的处理是影响衬里质量的重要因素之一，因此衬里前必须进行表面处理。处理的方法有喷砂法、手工清理、化学清理 (包括酸洗法、酸膏法和溶剂洗涤等多种)。可根据衬里结构的形状、大小、表面情况等选择适当的表面处理方法。

喷砂处理后的金属表面，先经除尘、脱脂(用汽油清洗)、干燥，然后进行刷胶和衬贴。

冬天露天喷砂时，由于器壁温度低，运到室内后待器壁温度升高到室温再进行除尘、清理和刷胶浆，以免金属表面吸附水分影响其与橡胶的粘接。

(3) 金属表面涂胶浆　金属经表面处理后应于8h之内涂完第一遍胶浆以防重新生锈。工业大气中常含有较多的腐蚀性气体和水蒸汽，故喷砂后应立即拂去尘土，用溶剂拭净后立即刷第一遍胶浆。

金属表面上一般涂2～3遍胶浆：第一遍较稀（2572为1:12或环化胶浆为1:10）。第二遍较浓（2572为1:10或环化胶浆为1:8），第三遍更浓一些（2572为1:8，4508为1:10）。稀胶浆由于表面张力较小，浸润性较好，可以得到良好的覆盖效果，但胶膜较薄。较浓的胶浆可以得到较厚的胶膜，但太浓时所得胶膜不均匀。

第一遍胶浆干燥后再刷第二遍胶浆。一般情况下约干燥25～60min，刷第三遍应在衬贴胶片前1～6h内进行。胶浆膜的干燥速度主要取决于膜的厚度、室内温度和湿度以及通风条件等。施工温度应不低于15℃，但也不宜超过35℃。温度低干燥时间长，温度过高则干燥太快，尚未粘贴胶片，胶浆就失去粘性，影响胶接强度。

另外，空气中湿度过大，影响溶剂的挥发和胶的粘接力，腐蚀性气体会渗透以致通过胶浆膜腐蚀金属，使衬里层脱胶。因此不应在湿度太大和腐蚀性气体浓度较高的环境中进行衬里工作。

(4) 填塞焊缝与孔隙　在第二遍胶浆干燥后，将金属表面上较小的缺陷如凹陷、砂眼和尖角用刷过胶浆并经过干燥的胶条填塞烙平，以免粘贴胶片时残留空气或损伤胶片。

(5) 胶片的剪裁和迭合　胶片在剪裁下料前，须进行仔细检查，如发现气泡、针孔和较深的压痕等缺陷时，必须加以修整。胶片表面上的硫磺粉、棉绒和线头等应用刷子清理干净。清理后根据衬里表面的形状和尺寸进行下料，剪裁时必须留出足够的搭接边，并将搭接边切成10～15mm的坡口。

当采用两层或两层以上的衬里结构时，为了防止胶片开裂或变形，经常将胶片叠合在一起。叠合胶片不宜太厚以免压贴不严，

影响衬里质量。叠合时，将胶片表面涂刷 2～3 遍胶浆。第一、第二两遍干燥各 15～30min，第三遍干燥约 30～60min。干燥后将胶片用绝缘绸或聚氯乙烯薄膜垫卷移至另一块胶片上，找正位置，逐渐撤出垫、布用烙铁均匀的压贴在一起。压贴时不应使胶片间残留空气和产生变形。烙铁温度为 70～80℃，最高不超过 100℃。低压电烙铁温度较易控制可考虑采用。

温度过低会使粘结力减弱，温度过高会使橡胶表面分解、烧焦，甚至引起硫磺着火。

(6) 粘贴　粘贴时先将胶片涂刷 2～3 遍胶浆，在刷最后一遍之前，被衬金属表面上补刷第三遍胶浆。干燥后将胶片从聚氯乙烯薄膜垫卷移至金属表面上，并用烙铁仔细的压贴，一边压贴一边将垫材抽出。此时应注意将金属与胶面间的空气排净。压贴后，如发现气泡可用针刺破，空气排净后，再将针孔修补完整。

设备的衬贴程序视设备结构和使用情况而定。立式设备可先衬底部后衬四壁，四壁应由下向上衬；卧式设备先衬上半部，后衬下半部。设备的连接管口的衬贴须视用途而定，一般应使接缝顺着介质流动方向搭接，如图 6-6。

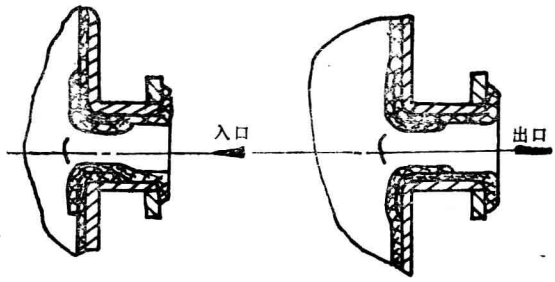


图 6-6　流体出入口部位的衬胶结构

粘贴胶片时不可使其遭受过大的拉伸力，防止胶片产生较大的变形。粘贴过程中金属和胶片表面的胶浆膜如被粘掉、擦伤，则应重新补刷，干燥后再行粘贴。

胶片的接缝可用坡口连接，如图 6-7。

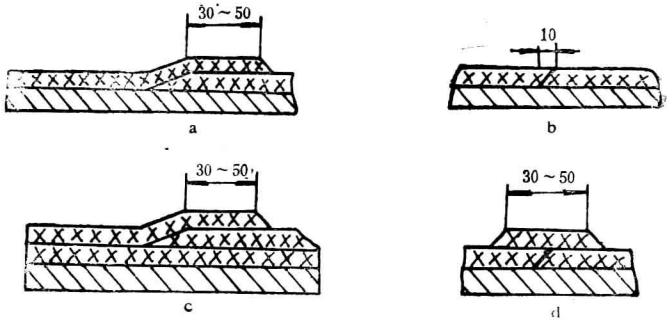


图 6-7 衬层的接缝形式

a—全搭接缝 b—坡口搭接缝 c—两层衬胶层的错缝
d—加补强带的坡口搭接缝

大型设备或重要设备多采用全搭接，或者在坡口搭接缝另加补强带（如图6-7 d）。由两层软橡胶与一层硬橡胶组成的三层衬里的硬橡胶接缝，需用软橡胶层将其隔开（如图 6-8）使橡胶接缝处有伸缩的可能。接缝处必须用烙铁仔细压贴坚牢，以保证接缝的严密。

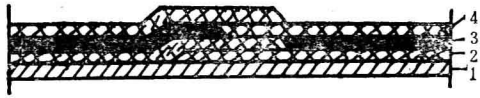


图 6-8 三层橡胶补里搭接缝示意图

1—金属；2、4—软橡胶；3—硬橡胶

第一层胶片衬完后，应仔细进行检查，如衬里层有气泡、未封严的针孔、接缝（包括电火花检验器检查发生金属火花）等缺陷时须将其修整后方可开始粘贴第二层。

衬第二层胶片时，应按要求在两层粘贴表面分别刷 2～3 遍胶浆，并按前述方法粘贴到第一层衬胶表面上。

第二层衬完后，再进行一次检查，修整后再衬第三层橡胶，最后衬完并经全面检查后，按规定条件进行硫化。

4. 鼓泡与排气

硫化后的胶片，若出现鼓泡是衬层最大的缺陷。小则要进行修补，大则会严重影响衬层的粘贴质量，而要整个返工，所以解决衬层硫化不出现鼓泡是施工中的关键。若在胶片与基体表面间存在孔隙、水分、溶剂的话，在硫化时由于汽（气）体的体积膨胀就会使胶片鼓泡。特别要提到的是，残存的液体（如水分、溶剂）比残存空气危害更大，因为液体汽化后，其体积变化要比空气由于温度变化所引起的体积膨胀要大得多，施工中为解决鼓泡问题一般采取如下措施：

（1）衬胶设备的基体一般为碳钢、铸铁。铸铁件不应有砂眼、缩孔等缺陷；钢壳的焊缝必须采用双面对接焊，焊缝不应有气孔、焊瘤和残存焊渣等。一般焊缝高出基体表面不超过 3mm，凡有棱角的地方应呈圆弧过渡，其半径不小于 5mm。

（2）若不可避免出现角焊时，直角处可采用胶条填补，使转角处呈圆弧过渡。

（3）为避免在焊缝处存留空气，一般在金属壳体上可开设排气孔。

（4）在焊缝区或大面积的凹凸不平处，可铺设挂线，以便在硫化时，通过棉线将汽（气）体引出衬层外。挂线用 4～5 根棉线合股，直径约 1～2mm。

（5）局部凹陷处，残存气（汽）体难于排除时，可用真空抽吸方法排除；

（6）橡胶板的粘贴必须待胶浆干燥至恰好不粘手时才进行，不然残存的溶剂在硫化时就会汽化引起鼓泡；

（7）涂胶浆后的胶片干燥时间不宜过快，在潮湿空气中，干燥太快会使周围空气中的水气在胶浆表面冷凝，这样在硫化时，水分的汽化就可能引起鼓泡；

（8）采用加压蒸汽硫化。硫化后缓慢降温，可以有效地解决鼓泡问题。

5．橡胶与金属的粘合与硫化的作用

含硫量高的硬橡胶片粘贴在金属表面上，经硫化后与金属有高的粘合强度是被公认的。有人认为这是由于硬橡胶中的硫与金属形成化学键的原因，即极易与硫反应而生成硫化物的金属在硫化过程中牢固地与橡胶结合，并引用了镀有黄铜的钢表面衬胶结合强度高来加以证实。但也有人认为橡胶与金属的结合只是范德华力的作用，由于含硫量高的硬橡胶片硫化后有较大的定位作用，因而获得较大的粘结强度。而含硫量较低的软胶片，由于定位作用低，所以粘结力就较差，并且以实验说明，即使天然橡胶当采用低温固化时亦可得到强的粘合力（如表 6-5 所示）。又如 Fe_2O_3 是硫化的促进剂。所以胶浆中加入 Fe_2O_3 可以显著地提高粘结力（如表 6-6 所示）。

表 6-5　　天然胶低温硬化后与钢的粘结强度

温度，℃	粘合强度，MPa
21	0.52
0	—
−20	0.95
−40	2.1
−50	3.85
−60	7.31
−70	19.74
−75	21.5

表 6-6　　胶浆中加入Fe_2O_3的粘结强度

Fe_2O_3含量，%	粘合强度，MPa
0	6.5
12	8.5
20	15.2
25	11.4

补贴天然橡胶片后经过硫化，橡胶就从可塑状态变成不可塑状态，衬层就具有良好的耐蚀性、物理机械性能和粘结强度。通常，硫化反应是在 140～150℃下进行的，一般采用直接蒸汽加热的方法。硫化时间即反应完成的时间，反应完成时间又称正硫化点，可通过硫化时间与橡胶硬度与强度的关系曲线，用最大值来确定。如图 6-9 和图 6-10 所示。

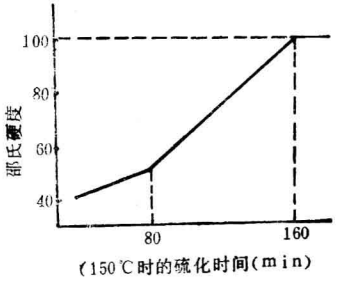


图 6-9　橡胶硫化时间与硬度关系曲线

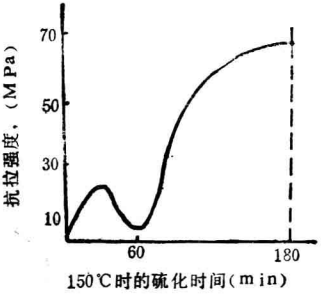


图 6-10　橡胶硫化时间与强度关系曲线

硫化开始是吸热反应，当反应进行一段时间以后就转为放热反应，其放热量随含硫量的增加而增加。例如加有 50%硫磺的硬胶片，其放热量每克橡胶达 1.26～1.42kJ。由于胶的导热性差，当胶层过厚时，内部的热量就难以释放。当温度高于 180℃时，分解的 H_2S 气体就会使胶片产生针孔，严重时可使胶板焦化，故一次硫化胶板不能过厚，一般为 6～8mm。为了使热量得以释放，可以采用分段硫化升温法，即升温一段，恒温一段，使反应不要太快，热量亦得到释放。

采用直接蒸汽硫化时，必须缓慢升温及降温。由于金属与胶片二者之间的线膨胀系数不一样，并且在胶片与基体表面间总多少残存一些气(汽)体。突然升温、降温会增大鼓泡的可能，影响粘结强度。严重的甚至引起胶衬层脱开。图 6-11 是通常 3～6mm 硬胶用纯蒸汽硫化的升温、降温曲线图。

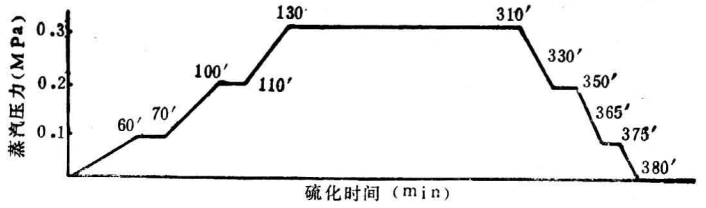


图 6-11　3～6mm硬胶用纯蒸汽硫化的温度曲线

硫化橡胶的组合含硫量，取决于硫化时间长短和温度的高低。不同配方的胶片其硫化条件也不同。常用衬里胶片的硫化条件如表 6-7。

根据衬里设备的结构和零部件尺寸的不同要求，常用下述硫化法进行操作：

① 将衬里后的设备和部件装入硫化罐内，在直接蒸汽作用下进行。

② 不能在压力硫化罐内进行硫化的大型设备，可利用设备本身进行硫化。能承受 0.3MPa 压力的设备，可直接通入蒸汽进行硫化。开口和常压操作的设备，可利用某些溶液通蒸汽直接加热进行开口硫化。如用 40%$CaCl_2$ 的水溶液，硫化温度可达 108℃。

特殊的设备和部件硫化前须进行必要的准备工作。直接通入蒸汽硫化的设备（如槽车），硫化前需装配蒸汽管、冷凝水排出管和压力表及安全阀等，并将人孔、管接头、法兰用石棉绳或其它保温材料进行保温，以防局部温度过低，硫化不完全。另外，为了使法兰口处的衬里层硫化后拆开时不会粘在一起。法兰处可采用特制的密封垫圈，其结构如图 6-12。

6. 缺陷的修复

衬橡胶层常见的缺陷有橡胶与金属脱开、橡胶与橡胶间离层、鼓泡、胶面龟裂、针孔和胶合键不严等。

修复缺陷的方法可根据施工的原材料和设备等条件进行选择，常用的方法有：① 用原衬里同种牌号的胶片修补；② 用低温硫化的软橡胶片修补；③ 用环化橡胶熔罐；④ 用聚异丁烯板

表 6-7

常用橡胶衬里硫化的条件

操作程序 \ 衬里厚度,mm / 蒸气压力及时间	509号橡胶衬里层		2109号橡胶衬里层		1751号橡胶衬里层		1814号橡胶衬里层		1814和1976号橡胶衬里层				1751号橡胶衬里层	
	3～4.5		4.5～6		3～4.5		4.5		4.5		4.5		6	
	表压(MPa)	时间(min)	表压(MPa)	时间(min)	表压(MPa)	时间(min)	表压(MPa)	时间(min)	表压(MPa)	时间(min)	表压(MPa)	时间(min)	表压(MPa)	时间(min)
升压	0～0.15	20*	0～0.13	60	0～0.15	30	0～0.1	20	0～0.30	60	0～0.2	60	0～0.3	30
保持	0.15	5	0.13	90	0.15	30	0.1	10	0.30	240	0.2	600	0.3	360
升压	0.15～0.3	30	0.13～0.16	10	0.15～0.24	20	0.1～0.2	20						
保持	0.3	180	0.16	60	0.24	20	0.2	10						
升压			0.16～0.23	10	0.24～0.3	20	0.2～0.28	20						
保持			0.23	40	0.3	270	0.28	180						
升压			0.23～0.28	20										
保持			0.28	90										
降压	0.3～0.15	30	0.28～0.23	10	0.3～0.24	30	0.28～0.15	20						
保持			0.23	20	0.24	40	0.15	10						
降压			0.23～0.13	30	0.24～0.15	30								
保持			0.13	20	0.15	20								
降压			0.13～0.1	10										
保持			0.1	20										
降压	1.5～0	20	0.1～0	30	0.15～0	30	0.15～0	30	0.3～0	15	0.2～0	10	0.3～0	60
总计		285		520		540		320		315		670		450

* 有的厂509号橡胶衬里升压时间为45min，总计时间为310min。

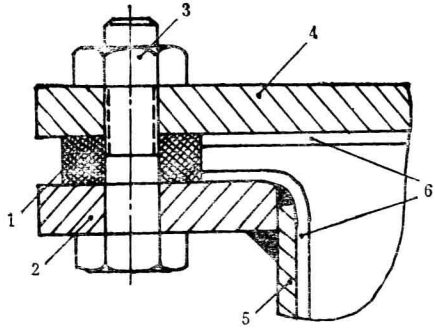


图 6-12　特制法兰垫片的装配结构示意图

1—厚橡胶垫圈；2—设备法兰；3—螺栓；4—盖；5—本体；6—衬胶层

修补；⑤ 用酚醛胶泥粘贴硫化的软橡胶片等。

四、橡胶衬里技术的提高

1. 提高橡胶衬里的某方面的性能

合成橡胶有其独特的优异性能，用作衬里可弥补天然橡胶衬里的不足之处。例如：氯丁橡胶的耐寒性可达－40℃，耐磨性亦优于天然橡胶，可在90～100℃的空气中硫化；丁腈橡胶具有良好的耐油性能，使用温度可达100℃；聚异丁烯橡胶结构中没有不饱和双键，是一种惰性很高的橡胶，耐酸碱性比天然橡胶、丁苯、丁腈、氯丁等合成橡胶好、密实度大、耐热老化、耐氧化和耐水等性能良好；氯磺化聚乙烯橡胶耐磨、耐大气、耐氧化性良好、耐热可达120℃，耐强氧化性介质好。此外，还有乙丙橡胶、聚硫橡胶、氟橡胶等等。

2. 提高粘合强度

结合衬贴合成橡胶片，使用合成胶粘剂，具有良好的使用效果。如：粘结氯丁橡胶板的氯丁胶浆、粘结聚异丁烯胶板的环化橡胶、丁基酚醛树脂和橡胶的混合液等性能都很好。此外，丁腈橡胶胶粘剂、聚硫橡胶胶粘剂、氯化橡胶胶粘剂、聚氨酯胶粘剂、

氯磺化聚乙烯胶粘剂都得到了使用。

3. 热水硫化及冷硫化技术的应用

上述橡胶衬里的硫化，由于采用直接蒸汽加压硫化，故必须在硫化釜内进行。对于一些大型的结构件，不能在硫化釜内硫化，一般多用热水硫化，也称为开口硫化。用于无盖或不能承受压力的设备，如酸池、酸洗槽等，硫化时，槽内注满水，然后用蒸汽蛇管加热使水沸腾。硫化时间一般取决于衬胶的厚度和温度。热水硫化质量一般低于硫化釜硫化的质量。

冷硫化衬胶技术的施工工艺与一般衬胶工艺大体相同。但衬胶一经完毕，于室温下即可自行“硫化”。这种技术，国内50年代曾使用过，但当时对胶板、胶浆的研究较少，衬胶工艺难于控制，给大面积施工带来困难，故未能得到发展。近20年来，由于所用胶板及胶粘剂得到解决，于是冷硫化技术在一些国家又有所发展。胶板多用丁基胶板，或丁基胶板与顺丁胶板作成的复合胶板，胶粘剂主要由天然胶、氯丁胶和硬化剂组成。粘贴好24h后，基本上可以达到技术要求，其剥离强度可达80N/3cm。国内已在一些大型钢厂的带钢酸洗槽上开始使用。

第四节　块状材料衬里

在制浆造纸工业中由于很多碳钢、铸铁以及水泥结构经常遭受强烈的腐蚀而广泛采用了块状材料衬砌保护。衬砌层可以是单一材料组成，也可以用几种材料联合衬砌即所谓复合衬里。衬里形式的选择应根据操作条件、腐蚀介质等来确定。

衬砌块状材料的粘合剂有硅质耐酸胶泥、沥青胶泥、糠醇胶泥、糠酮醛胶泥和酚醛胶泥等。国内常用有酚醛胶泥、石墨酚醛胶泥、1～5号酚醛胶泥等多种。

由于具体条件和用途不同，有关衬里的结构和形式也不同。本节仅简单介绍块状衬里层的质量保证措施。

一、原材料质量及其对衬里层的影响

耐酸瓷板、砖的化学物理性能应符合有关国家标准和部颁标准，其表面应平坦、没有裂缝、弯曲和凹凸现象；结构应均匀致密，用锤轻轻敲击时所发出的声音。应清脆响亮。

熔融辉绿岩板和熔融玄武岩板的规格(mm)为：180×110～115×15～20。

玻璃板多用平板玻璃，尺寸可根据施工需要切割。

块状材料的物理机械性能对衬里层的质量影响很大，特别需要注意的是吸水率和热稳定性指标。块状材料的吸水率高，用作抵抗表面张力小、粘度低的腐蚀性介质时，介质就很容易渗入衬里层。经过一定时期后，底层材料或设备的外壳就会遭受腐蚀，对温度较高、间歇操作的设备，如果块状材料的热稳定性差就会引起破裂。衬砌温度变化较大的设备时，必须选择热稳定性较好的块状材料。

树脂的技术条件是保证胶泥化学性能和物理性能的重要指标，表 6-8 是配制酚醛树脂胶泥用的树脂条件和指标。

表 6-8　　酚醛树脂配制技术条件和其质量指标

用　途	苯酚与甲醛的摩尔比	接触剂	指标名称	酚醛胶泥	1、4号酚醛胶泥	2、5号酚醛胶泥
酚醛胶泥	1:1.4	碳酸钠	粘度(НИДПК-45)	2min	100～200s	100～200s
1、4号酚醛胶泥	1:1.16	氢氧化钠	游离酚(%)不大于	11	17	8
			游离醛(%)不大于	2	—	—
2、5号酚醛胶泥	1:1.75	氢氧化钠	聚合时间(min)	2～4	2～3	2～3

供配制胶泥用的填料有石墨粉、石英粉、瓷粉、硫酸钡、硅石粉 (SiO_2)、辉绿岩粉、安山岩粉、69 号耐酸水泥、石棉绒和玻璃纤维等，一般常用填料的技术条件如表 6-9 和表 6-10。

表 6-9　　常用粉状填料的主要化学成分与性能指标

指标名称 \ 填料	石英粉	辉绿岩粉	安山岩粉	69号高酸水泥	硫酸钡	石墨粉	硅石粉	瓷粉
化学成分(%)								
SiO_2	75～98	46～52	60～62	90.38	—	—		
Al_2O_3	2.0～15	16～20	15～20	2.45	—	—		
FeO、Fe_2O_3	0.2～4.0	13～18	3～5	0.56	—	—		
CaO	0.2～0.9	8～11	—	0.20	—	—		
Na_2O、K_2O	—	3～4	5～8	—	—	—		
MgO	0.2～0.9	6～8	—	0.13	—	—		
TiO_2	—	1～2	—	—	—	—		
$BaSO_4$	—	—	—	—	>97	—		
PbO				5.33				
C	—	—	—	—	—	>97		
水分(%)，不大于	1	1	1	1	1	1		
相对密度	2.6～2.65	2.0	2.64	2.48	4.5～4.6			
耐酸度(%)，大于	95	95	95	97	—	98	—	95
细度(%)								
400孔/cm^2筛余物	—	<1	<1	—	—	—	—	
900孔/cm^2筛余物	<1.5	—	—	—	—	0～3	<1.0	<1.5
1600孔/cm^2筛余物	—	—	—	—	—	5～11	—	—
3600孔/c^2m筛余物	—	—	—	—	100	—	—	—
4900孔/cm^2筛余物	<27	—	—	—	—	15～23	<20.7	<27
10000孔/cm^2筛余物	<61.2	<40	<40	—	—	<70	<53.1	<61.2

表 6-10　　石棉绒的技术指标

指标名称	规格
纤维长度，mm	5～15
水分(%)，不大于	2
耐酸度(%)，不小于	79

填料的细度必须适宜，否则将会影响胶泥的强度与孔隙率。

含有碳酸盐的填料，由于酸性硬化剂的作用，碳酸盐分解，放出二氧化碳会增加胶泥的孔隙，故不宜采用。为了改进胶泥的机械性能，常加入一些纤维状填料，如石棉绒、玻璃纤维等，但机械强度较低的纤维状材料则不能起到应有的作用。

配制硅质耐酸胶泥时，如在填料中加入一氧化铅，可以加速胶泥的硬化过程。加入经焙烧后的硅胶，其孔隙率可以降低，从而使其致密度增加。

酚醛树脂胶泥的硬化剂为苯磺酰氯和对位甲苯磺酰氯等，其技术条件如表 6-11。当采用对位甲苯磺酰氯时，水分含量不宜过大，否则易结块，与粉状填料混合不匀。

表 6-11　　酚醛树脂胶泥硬化剂的技术条件

指标名称 \ 硬化剂	苯磺酰氯	对位甲苯磺酰氯
外观	油状物	灰白色结晶细粉
纯度(%)，不小于	95	97
熔点(℃)	14.5	69
水分(%)，不大于	—	1～2

硅质耐酸胶泥的硬化剂为氟硅酸钠，其技术条件如表 6-12。

当采用酚醛胶泥时，为了改进其性能，往往添加一些改进剂。

表 6-12　　氟硅酸钠的技术条件

指　标　名　称	指　标
氟硅酸钠含量(%)，不小于	93
游离酸(换算成HCl)(%)，不大于	0.3
氯化钠含量(%)，不大于	5
水分(%)，不大于	1.2
细度，通过1600孔/cm²筛子余量不大于	5%

为防止酚醛树脂过早的缩聚，延长贮存期和在一定程度上改善其可塑性，可加入 10%的苯甲醇。加入适量的二氯丙醇可以增强树脂的耐碱性能。

水玻璃具有很好的粘接性能，化工防腐施工时经常用到。水玻璃中二氧化硅和氧化钠的摩尔比率称为水玻璃模数。胶泥的硬化速度随水玻璃模数增高而加快；模数为 2.9 以上时，胶泥干燥时间比模数为 2.6～2.8 的胶泥快一倍；而模数为 2.5 以下时，胶泥干燥时间则是比模数为 2.6～2.8 的减慢一倍。胶泥的机械强度随水玻璃模数减小而有规律的增高，模数大时粘结力低，模数较小时粘结力高，以模数为 2～2.5 时为最大。模数高孔隙率增加，耐水性下降。水玻璃的技术条件参看表 6-13。

表 6-13　　水玻璃的技术条件

指标名称	指　标		
	碳酸钠水玻璃	碳酸钠硫酸盐水玻璃	硫酸盐水玻璃
相对密度	1.36～1.55	1.36～1.5	1.36～1.5
模数	2.6～2.8	2.56～2.8	2.56～2.8
化学成分(%)			
SiO_2	32～34.5	28～32	28～32
Na_2O	11～13.5	10～12	10～12
CaO	<0.20	<0.30	<0.35
SO_3	<0.18	<1.0	<1.5
$FeO \cdot Fe_2O_3$ 和 Al_2O_3	<0.25	<0.4	<0.50
水分	<57	<60	<60

硅质耐酸胶泥用水玻璃的技术条件如表 6-14。

表 6-14　　硅质耐酸胶泥施工的参考配比

用途与名称	水玻璃规格		配合比(重量)		
	模　数	相对密度	填　料	氟硅酸钠	水玻璃
灰浆	2.6～2.8	1.38～1.5	100	15	100
找平用的胶泥	2.6～1.8	1.38～1.5	100	7～8	50～55
石英粉硅质耐酸胶泥	2.6～2.8	1.42～1.5	100	5.5～6	34～36
辉绿岩粉硅质耐酸胶泥	2.6～2.8	1.42～1.5	100	4.5～5	38～40
安山岩粉硅质耐酸胶泥	2.6～2.8	1.38～1.42	100	5～5.5	35～38
69号耐酸灰硅质耐酸胶泥	2.6～2.8	1.38～1.45	100	5.7～6.6	38～44

二、衬砌施工技术

(1) 硅质耐酸胶泥的衬砌

① 硅质耐酸胶泥和灰浆的调制：衬砌块状材料常用硅质耐酸胶泥。由于施工条件、原材料性能的变化较大，硅质耐酸胶泥、灰浆等的配比也应根据试验来选择确定。

调制时，先将氟硅酸钠与填料混合均匀，并用 400 孔/厘米^2 筛子过筛使其充分混合。施工前可一次配足一天的用量，然后加入配比量的水玻璃，充分拌合，直到稠度与颜色均匀一致即可使用。胶泥要一次配好，不得用水玻璃稀释。每次调制量不应超过 30 分钟的使用量。

② 打底：在金属表面清理好后，首先刷一层硅质耐酸灰浆打底，以增强金属表面与硅质耐酸胶泥的结合力。

冬季露天施工时，器壁的温度不得低于工作场所的施工温度。以免影响灰浆与器壁的结合。

灰浆不宜太稠，否则对金属的浸润性不好，造成局部漏刷。灰浆一般涂刷两遍，每遍常温下干燥 12～24h，然后抹几遍胶泥、找平。找平胶泥可参照表 10～14 的配比试验后进行配制。每层厚度不宜超过 3mm，以利干燥。每抹一遍在常温下干燥 1.2h。抹

胶泥时应用力均匀。以使其与底下一层结合牢固。

⑧ 衬砌与干燥：衬砌前，块状材料的表面应用水洗净以保证砌块的粘结强度，并在 110℃干燥 2～3h。衬砌时先在块状材料上用力抹一薄层胶泥，使砌块与胶泥紧密结合，然后涂至规定厚度。刮平、用力揉贴（或称赶贴）在衬砌表面上。

衬砌时板材（耐酸瓷板等）与器壁表面间的胶泥层厚为 3～5mm，板与板间灰缝宽 1～2mm，大型块料如耐酸砖与砌壁表面间的胶泥层厚为 5～8mm，砌块间的灰缝宽为 3～5mm。

决定块状材料与金属表面间的胶泥厚度和灰缝宽度的因素很多。除与衬砌材料的尺寸规格有关外，还取决于衬砌技术、器壁的形状、尺寸等。因此必须按照设备的形状和尺寸，选择适当规格的块材，确定灰缝和胶泥层的尺寸，以保证衬层质量。

衬高的、立式设备先衬底，然后由下向上衬器壁。卧式设备也由下部开始向上衬，用大型块状材料衬砌拱穹和卧式设备的顶部时，必须架设木模架承托和采用水玻璃模数较高的硅质耐酸胶泥，以保证块状材料不移动和脱落。

底盖衬砌时，应尽量减少砖板的加工量，为了必须选择合理的排列形式，球形底和平面底可采用图 6-13a、b 所示的两种形式，而一般锥形底则只能采用图 6-13c 所示的形式。

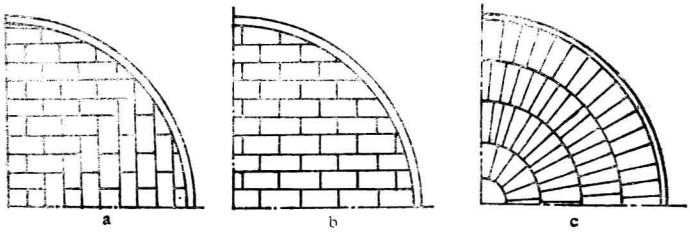


图 6-13　底盖衬砌砖板的排列结构

盖式除可用板材衬砌外，也可用胶泥抹面保护。为保证胶泥结合牢固，事先应在盖上焊以铁丝网，铁丝直径 3～4mm，孔眼

38×38mm，铁丝网每隔 100mm 点焊在盖子上，铁丝网必须平整。焊好后经喷砂处理，按前述的方法用耐酸灰浆打底，干燥后抹以衬砌砖用的胶泥数遍，每遍厚度不宜超过 5mm，逐次进行干燥处理直至全部铁丝网部被覆盖为止，胶泥抹层总厚度为 15～20mm。

衬砌时同一层上下行的灰缝可错开或不错开，但在里外两层的灰缝必须错开，以防止重叠增加渗漏机会，如图 6-14 所示。

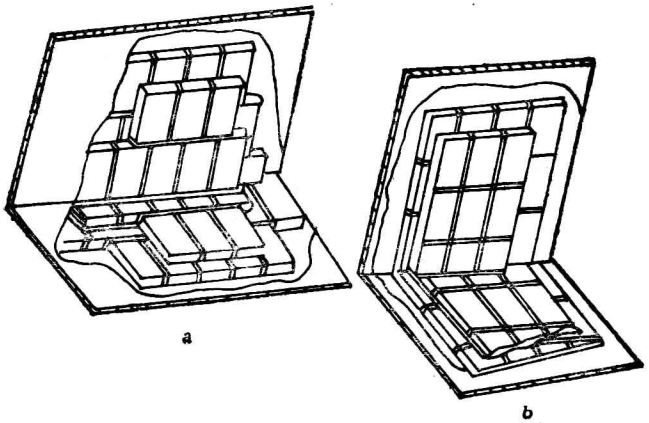


图 6-14 衬里时的错缝示意图

a—双层均错缝 b—同层不错缝

各层上的胶泥层必须饱满，无孔隙和平整管接口可以用瓷管或其他材料的耐酸管嵌衬保护。根据管口用途分别选用图 6-15 所示的衬砌形式。

衬砌时先将瓷管或其它衬管衬好，然后再衬器壁。

设备或管接口的法兰密封面应抹胶泥保护（图 16-16），为了增强结合力，金属法兰密封面上可先刷生漆、电木漆或衬橡胶，再涂抹硅质耐酸胶泥。

衬砌后的干燥温度不宜太高，升温不宜太快，否则灰缝易产生裂纹。干燥过程中必须使设备均匀受热。最后一层衬里层应在不低于 25～30℃的温度下干燥 120h。

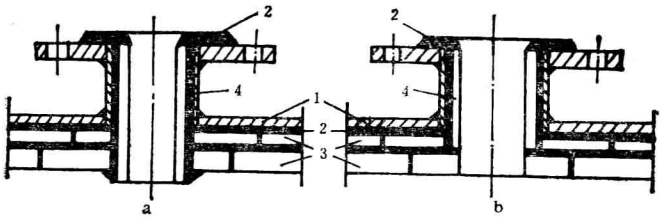


图 6-15 管接口的衬里结构

a—入口管 b—出口管

1—碳钢壳；2—胶泥；3—耐酸瓷板；4—衬管

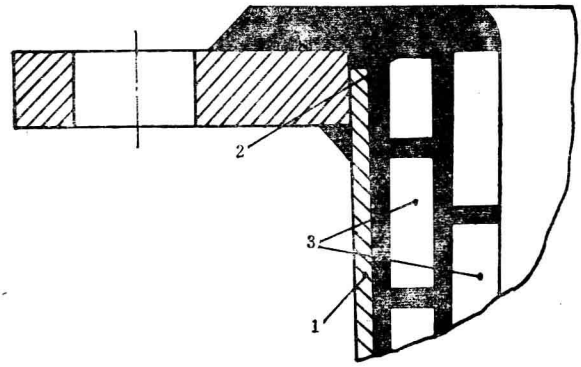


图 6-16 设备法兰密封面的保护

1—碳钢壳； 2—胶泥； 3—耐酸瓷板

硅质耐酸胶泥的干燥过程是其硬化脱水的过程，水玻璃中的水分和硬化生成的水，通过毛细管作用和扩散作用自表面蒸发。此过程与空气的湿度、温度及通风条件有关。一般刚衬好的设备应在相对湿度较低的大气中，不得在高湿下进行干燥。

硅质耐酸胶泥的硬化过程为：

a．水玻璃水解：

$$2Na_2O\cdot nSiO_2+2(2n+1)H_2O\rightarrow 4NaOH+2nSi(OH)_4$$

b．氟硅酸钠水解：

$$Na_2SiF_6+4H_2O\rightarrow 2NaF+4HF+Si(OH)_4$$

c. 两种产物（NaOH及HF）相互作用，结果生成氟化钠

$$NaOH+HF\longrightarrow NaF+H_2O$$

将上述反应加在一起即得：

$$2Na_2O\cdot nSiO_2+Na_2SiF_6+2(n+1)H_2O\longrightarrow 6NaF+(2n+1)Si(OH)_4$$

硬化开始只是在外表面进行，生成硬化膜。随着胶泥的干燥和 $Si(OH)_4$ 的分解，硬化逐渐向内部进行。

$$Si(OH)_4\longrightarrow SiO_2+2H_2O$$

未彻底硬化的衬里层不能与水、碱等介质接触和受冲击振动，更不能受冻。如遇上述情况，严重者必须打掉重衬。

d. 酸化：衬里层干燥后需进行酸化处理，使胶泥中未参加硬化反应的水玻璃分解变成二氧化硅，提高衬里层的介质稳定性。

酸处理常用 40～50%的硫酸或 20～30%盐酸进行，根据设备情况可采用涂刷和浸泡等方法。涂刷时硫酸浓度可稍高，一般不超过 50%，用石棉绳制成的刷子涂刷在胶泥层上，每昼夜 2～3 次，共两昼夜，其酸化反应的机理为：

$$Na_2SiO_3+2H_2SO_4+H_2O\longrightarrow 2NaHSO_4+Si(OH)_4$$

$$Na_2SiO_3+2HCl+H_2O\longrightarrow 2NaCl+Si(OH)_4$$

$$Si(OH)_4\longrightarrow SiO_2+2H_2O$$

(2) 酚醛树脂胶泥衬砌　酚醛树脂胶泥具有良好的耐酸性、抗渗透性和防水性，故常用来衬砌块状材料以抵抗渗透性较强的介质和水的作用。2 号、5 号酚醛胶泥具有良好的耐碱性，故可用于抵抗酸碱交替的介质腐蚀。

酚醛胶泥的衬砌施工与硅质耐酸胶泥基本相似，相同之处不再赘述，仅就两者不同点给予介绍如下：

① 底层：由于酚醛树脂胶泥中有酸性硬化剂（苯磺酰氯、对位甲苯磺酰氯等），对金属有腐蚀作用，所以必须在金属表面上涂

刷底层，以资保护。

常用的底层材料有酚醛清漆、生漆、二乙烯基乙炔清漆和橡胶等。一般刷涂 2～3 遍。

酚醛清漆底漆的配方（重量比）

酚醛清漆（50～60%）	70～120份
填料	100份

酚醛清漆底漆每涂一遍都应按下列条件（表 6-15）进行硬化处理。

表 6-15　　酚醛清漆底漆的固化条件

温度，℃	常　温	40～50	50～60	60～70	70～80	80～90	90～100
时间，h	2～3	3	3	3	3	3	3

② 酚醛树脂胶泥的配制：由于树脂或溶液的粘度、施工条件和具体用途不同，所以具体配制时最好参照表 6-16 和表 6-17 的数据进行一定的试验，选择最适当的配合比。

表 6-16　　酚醛树脂胶泥的参考配比

组分名称	重量份数		组分名称	重量份数	
	酚醛胶泥	石墨酚醛胶泥		酚醛胶泥	石墨酚醛胶泥
酚醛树脂			改进剂	10	10
（酚：醛＝1：1.4）	100	100	石棉绒	3	—
石英粉	100	—	石墨粉	—	100
苯磺酰氯	10	10			

③ 干燥：用酚醛树脂胶泥衬砌时，每一层衬完初凝即可衬下一层。最后一层初凝后，先加热到 30℃左右，干燥 24h。然后升温至 50～60℃，再干燥 24～48h，至胶泥变成深红色为止。用 1～5 号酚醛胶泥衬砌时，每层在常温下干燥 6 昼夜，再衬下一

表 6-17　　酚醛树脂胶泥的参考配比

	组　份	酚醛胶泥名称					
		1号	2号	3号		4号	5号
				a	b		
溶液	酚醛树脂(酚:醛=1:1.16)	90		90		90	
	酚醛树脂(酚:醛=1:1.75)		75		75		75
	苯甲醇	10	5	10	5	10	5
	二氯丙醇		20		20		20
粉料	石英粉	70	20				
	硅石粉	20					
	硫酸钡		70	90			
	石墨粉					90	90
	对位甲苯磺酰氯	10	10	10		10	10
配合比	溶液	45～58	30～32	32～52	40～42	60～80	60～80
	粉料	100	100	100		100	100

层。最后一层常温干燥 8 昼夜，然后升温到 80～100℃，再干燥 6～8h。

(3) 酚醛树脂胶泥勾缝

处理渗透性较强的介质时，这些设备除可采用有机胶粘剂衬砌外，也可以采用勾缝的方法，以节省价格较高的树脂材料。目前常用的有机胶粘剂除酚醛树脂胶泥以外，还有呋喃树脂、环氧树脂、聚酯树脂等胶粘剂。由于施工方法大同小异，本节仅就酚醛树脂胶泥勾缝的施工技术给予介绍。

勾缝是指用胶合剂衬砌块状材料时，面层砖（板）的灰缝留出，而后用另外一种胶泥进行勾填的操作。

为了保证灰缝的均匀一致，衬面层块材时在每行砖（板）间放置木板条，其厚度根据要求而定。衬完初凝后，再将木板条取出，空缝的宽度一般为 5～10mm。视勾缝深度而定。勾缝深度一般为 10～15mm。板材可将整个板缝留出勾填。

勾缝前，砖（板）缝须经彻底干燥、酸化和清理，以保证酚醛树脂胶泥与其结合牢固。酸化用10%的盐酸酒精溶液或10～15%的硫酸酒精溶液进行。

酸化并干燥后的砖（板）缝，清理干净即可用酚醛树脂胶泥进行勾抹填实。文献报道，勾缝前先在砖（板）缝上刷以相同组分的稀胶泥，可以增加胶泥与砖（板）的结合强度。如采用1～5号酚醛胶泥时，稀胶泥则用等量的粉料和溶液配制而成；如采用酚醛胶泥时，则稀胶泥的粉料中不加石棉绒，直接将石英粉和酚醛树脂配合制成。稀胶泥涂刷后，应在常温下干燥24～48h。勾好的砖（板）缝不得有气隙和汽泡，勾缝的胶泥也需按相应的热处理条件进行处理。

三、缺陷的修复

衬砌施工中常发现的缺陷主要是接缝不严和脱层。一般接缝不严可用原类胶泥加以补抹，而脱层处（大于0.05m²时），则应打掉重新局部衬补。

使用过的设备如因机械损伤，使衬层上的少量砖（板）碎裂和掉落时，也可将这些砖板打掉补衬。

修补时，一般先自损坏处和缺陷处的中心打掉一块，然后逐渐向四周打，至脱落开处消失为止。最后将砖（板）或金属表面按一般衬里程序进行处理和衬砌。

修补后仍应按正常施工的干燥温度和时间进行干燥处理，如采用局部加热措施，不能局部过热或温度剧变，以免衬层破裂。

如修补处与原衬层有裂缝时，应用原类胶泥补抹并干燥。若使用硅质耐酸胶泥修补时则尚须进行局部酚化处理。

第五节　金属的氧化和磷化处理

金属的氧化和磷化处理是在金属表面生成一种化学或电化学

保护膜，起到防止金属继续腐蚀的作用。

一、金属的氧化处理

采用人工的方法将金属进行化学氧化或电化学氧化，可以在金属表面获得比天然氧化膜厚得多的氧化膜。它们能很好地防止金属腐蚀和机械磨损，并可作为装饰性加工。此外铝及铝合金的氧化膜具有良好的吸附性能，还可作为涂漆和染色的底层。

1. 钢铁的氧化处理

钢铁的氧化膜主要由磁性氧化铁组成，一般呈黑色和深蓝色。

在钢铁表面以氧化剂进行氧化以获得致密有一定防腐能力的氧化铁薄膜。在工业上称为“发蓝”或“煮黑”。最常用的氧化处理有碱性氧化法和酸性氧化法两种。

碱性氧化法是把钢铁零件放入含有各种氧化剂的热浓苛性钠溶液中，在一定的时间和一定的温度下进行处理。为了获得膜层较厚和抗蚀性较高的氧化膜，使用两种浓度不同的溶液进行两次氧化。第一种溶液浓度较稀，在其中使金属表面产生一层金属晶脆，在第二种溶液里使氧化膜增长。“发蓝”溶液的组成及工艺条件为：

一次氧化：氢氧化钠 500～600g/L，亚硝酸钠100～150g/L，温度 135～140℃，时间 15～20min。

二次氧化：氢氧化钠 700～800g/L，亚硝酸钠150～200g/L，温度 145～152℃，时间 60～90min。

氧化处理后，用 15～20g/L 肥皂水，在温度 60～80℃清洗 2～5min。然后用冷水清洗，再用热水清洗、吹干，可得深蓝色无光泽薄膜。

酸性氧化法的溶液组成及工艺条件为：硝酸钙 80～100g/L，过氧化锰 10～15g/L，磷酸 3～10g/L，水 1 L，温度 100℃，时间 40～50min。

酸性氧化法所得保护膜的耐蚀性和附着力都比碱性法好，而

且氧化处理时间短、处理温度低，故较经济，薄膜厚度约 5μm。

在氧化处理前，除油必须干净，否则得到的氧化膜质量不好，形成的膜不完整。

钢铁上的氧化膜只有几个微米厚，可以认为没有改变制品的原来尺寸。精密仪器、光学仪器上钢铁零件的装饰防护层常用氧化处理。此法简单、成本低，但只能用于腐蚀性不强的场合。

2．铝及铝合金的氧化处理

铝及铝合金经过氧化处理后所得的氧化膜要厚得多，而且与金属结合非常牢固，因而大大提高了铝及其合金的耐蚀性。航空和汽车制造工业上广泛用铝及铝合金的氧化技术。

常用铝的氧化方法有化学氧化和电化学阳极氧化两种。化学氧化是在含有氧化剂的溶液中进行的。所得的氧化膜很薄（0.5～1μm），保护性能比电化学方法得到的膜薄很多，故经常多用电化学阳极氧化法。在电化学阳极氧化时，所用的电解液可以是铬酸、草酸或硫酸溶液。而以硫酸溶液应用最广，其溶液成分及操作条件为：硫酸（相对密度 1.84）180～200g/L，温度 13～26℃，电流密度 0.8～2.5A/dm²，槽压 13～22V，处理时间 20～40min。

为了提高氧化膜的防蚀性、绝缘性和耐磨性等，氧化后要进行封闭处理。封闭可在 pH 为 6.5～7.5、温度为 100℃的蒸馏水中浸泡 30min；或在 pH 为 4.5～6.5，温度在 90～95℃下的自来水中进行；或用水蒸汽或重铬酸钾溶液封闭。另外，氧化好的零件，根据使用要求可浸入有机物质（如清漆、熔融石蜡、各种树脂和干性油）的溶液中进行封闭。

铝的阳极氧化膜厚度可达 60～150μm。硬度高、耐磨并具有很大的吸附能力，可采用各种有机、无机染料进行着色，作为表面装饰用。氧化膜是一种很好的绝缘抗热保护层，其导热系数显著低于金属。

二、钢铁的磷化

将钢铁零件放入磷酸盐溶液中，在一定条件下获得一种磷酸盐保护层的方法叫磷酸盐处理，简称磷化。磷化膜多孔，故必须在磷化后用重铬酸钾溶液或用油浸润，作进一步的补充处理。经过这样处理后的金属表面，对大气腐蚀有很高的耐蚀性。由于磷酸盐膜多孔，它能被油漆、润滑油很好浸透。与金属结合牢固，故磷化常作为油漆涂层的底层。这种方法还被用来减少金属的磨擦。

金属磷化时，仅其表面层稍有溶解，故很少改变金属制件的机械性能和尺寸（一般膜厚仅 5～6μm），可用以处理螺钉、螺帽。磷酸盐膜的缺点是硬度不大、机械强度差、性脆。

磷酸盐处理可用化学法，也可用电化学法，一般常用化学法，其中又分热磷化法和冷磷化法。

热磷化是在 60～70℃时进行，所得的磷化膜较厚（25μm 以下），保护性能较好。但其缺点是温度控制严格，需要消耗热能，操作麻烦。溶液的蒸发使得难以保持一定的磷酸盐浓度（浓度过高则不易磷化，且质量也不好），加热时易把溶液中渣滓带起，弄脏膜的表面，降低了膜的保护作用。

热磷化溶液配方及工艺条件见表 6-18。

在磷化过程中，一直有氧气泡产生，只有当气泡停止产生时，才可认为已完成磷化处理。

冷磷化不需加热，可以在常温下直接进行。由此获得的磷化膜质量比较均匀，结晶细小，与金属之间的结合力也较大，其不足之处是磷化膜的耐蚀性比热磷化法差。

但是在冷磷化时，磷酸盐溶液中必须有活化剂才能使磷化膜在钢铁表面形成。作为活化剂的有：钠、锌的硝酸盐或亚硝酸盐、氟化钠等。冷磷化配方及工艺条件见表 6-19。

磷化后为了获得更好的结果，可以用重铬酸钾进行钝化，以

表 6-18　　热磷化液的配方及工艺条件

溶液名称	浓度，g/L	温度，℃	时间，min
马日夫盐 硝酸锌	50 100	60～70	3～5
磷酸二氢锌 硝酸锌	40～45 120	60～70	13
磷酸锌 硝酸钠 碳酸铜	14 28 0.05	65～75	15
马日夫盐	27～30	97～99	30～60

注：马日夫盐——磷酸锰铁制剂〔$nFe(H_2PO_4)_2 \cdot mMn(H_2PO_4)_2$〕

表 6-19　　冷磷化配方及工艺条件

溶液名称	浓度，g/L	pH值	时间，min
正磷酸 H_3PO_4 氧化锌 ZnO 亚硝酸钠 $NaNO_2$ 氢氧化钠 NaOH	90 17～18 1.5～2.0 10	2～3	20～30
马日夫盐 硝酸锌 $Zn(NO_3)_2$ 亚硝酸钠 $NaNO_2$ 正磷酸 H_3PO_4	30 60 4～5 1以下		20～30
马日夫盐 硝酸锌 $Zn(NO_3)_2$ 氟化钠 NaF	60～90 60～100 3～6		20～30

封闭针孔，防止空气氧化。钝化工艺为：热磷化法使用的浓度为0.2～0.5g/L的重铬酸钾溶液，温度70～80℃，时间2min；冷磷化法使用的浓度为100g/L的重铬酸钾溶液，温度为室温，时间10min。

磷化膜的质量可用肉眼检查，整个工件应该都覆盖有磷化膜。膜的结晶要细而均匀，颜色呈钢灰色或浅灰色，不允许有磷化不上的斑点、锈痕和挂有疏松的沉淀物。经磷化后的表面在空气中不能放置太久（不超过1～2天），就应迅速进行涂漆或其他防腐施工。

金属防腐的方法还有好多种，例如电镀、刷镀等方法，在实际中用得着时，可参考这类专业书籍。

第六节　设备表面的金属涂层

设备表面的金属涂层最常见的有电镀层、喷镀层、刷镀层等。

电镀不但可使设备表面美观，而且可使设备防锈、防腐，因此被广泛的应用在生产实际中。然而大面积的进行电镀，受到电镀设备的限制，一般造纸厂不附设这样的车间，因此，这种防护方法不在此作介绍。本节主要介绍金属表面的金属喷涂防护。

金属喷涂是用压缩空气将熔融状态的金属雾化成微粒，喷射在工件表面上，形成金属覆盖层。金属表面在喷涂前，需要预先进行表面除锈并使其表面粗糙。喷涂法的工艺及设备均较简单，而且基本上不受设备、零件的大小和形状的限制，可根据需要得到良好的金属或合金镀层。近年来，在防止高温氧化、硫酸生产中高温SO_2腐蚀、造纸设备防腐蚀等方面得到广泛应用。

众所周知，造纸烘缸的表面受纸浆中所含碱液以及松香、明矾等化学介质腐蚀，同时，由于用蒸汽烘干纸张，亦受蒸汽腐蚀，工况条件十分恶劣。造纸烘缸原采用整体不锈钢，尺寸为ϕ2.5m×1.6m，锈蚀严重的情况下2～3个月就得磨削一次，每次磨削需3～5天，每停工一天少产纸张的损失为一万元左右，而且影响纸张的质量。

上海喷涂机械厂、上海造纸机械厂、大连造纸厂等单位，采用普通碳钢板制造造纸烘缸，在烘缸表面采用电弧喷涂工艺喷涂18-8不锈钢耐蚀涂层，使造纸烘缸的维修期延长到一年以上才

磨削一次，使用寿命达 7～8 年，每只喷涂的烘缸可减少维修次数 8 次以上。按每次磨削维修损失 3～4 万元计，可减少损失 20 多万元，可节约不锈钢 1.75 吨，而且提高了纸张的质量，能够制造照相纸、电容器纸等高质量纸张。仅上海喷涂机械厂就为全国各地造纸厂喷涂烘缸 200 多个，经济效益十分显著。

一、金属的表面处理

金属设备在防腐施工前都要求表面清洁，以保证镀层和基底金属结合良好。但金属表面往往有氧化皮、锈蚀、毛刺、油污、水分、灰尘等表面缺陷和污染存在，必须认真处理，否则不能获得良好的施工质量。

表面处理可分为机械法、化学法和电化学法三种：

1. 机械法

机械法包括磨光和抛光、喷砂三种。

采用砂轮机磨光，对于生锈过多的物件是一种有效而经济的除锈方法。物件经磨光后，表面会残留一些磨痕，必须用抛光的方法去除掉，对于喷涂、衬玻璃钢等过程，可不用抛光。对于电镀、刷镀过程，一定要抛光，还可采用布轮或毡轮涂上各种抛光膏进行抛光。

不易抛光或磨光的细小物件，可放在装有适当研料的滚筒内滚光。

一些大型设备或氧化膜较严重的设备可用喷砂除锈的方法。喷砂法是用压缩空气带动固体颗粒或用高压水流直接喷射于金属表面，以冲击力或摩擦的方式达到除锈的目的。对于其它的覆盖层（如喷涂、涂料），表面的平整和光洁度要求不高，则直接用喷砂除锈即可，而不必抛光。

2. 除油

沾在金属表面的油脂可分为皂化油和非皂化油两类。皂化油是能与碱起化学作用生成肥皂的油（动物油和植物油）。非皂化

油是不能与碱生成肥皂的矿物油，例如凡士林、润滑油、石蜡等。

根据表面油污的性质和数量，可分别选用下列方法除油。

(1) 溶剂法　使用有机溶剂可以去除皂化油和非皂化油。通常采用煤油、汽油、石油溶剂、松节油、丙酮、乙醚、二氯乙烷、三氯乙烯等有机溶剂洗涤金属表面的矿物油。

溶剂法去油的优点是生产效率高，在使用脱脂机的情况下溶剂消耗不多，因而成本并不高。但如果不使用脱脂机，则溶剂消耗大、成本高而且有毒、易着火。现在逐渐被其它方法所取代。

(2) 化学法　金属表面的动物油或植物油可用热的碱溶液洗涤。对非皂化的矿物油可在碱液中加入乳化剂使其从金属表面除去。表 6-20 列出了几种除油碱液配方和工艺条件。

表 6-20　　除油碱液配方(g/L)和工艺条件

组　分	钢及铸铁制件				表面未抛光的钢铁、铜及铜合金
	配方 1 大量脏物	配方 2 一般脏物	配方 3 少量脏物	配方 4	
NaOH	40～50	20～30	20～30	60～100	20～30
Na_2CO_3	80～100	50～100	—	20～40	—
Na_3PO_4	—	—	30～50	15～50	25～30
水玻璃	5～15	3～10	3～5	2～10	3～10
工作温度，℃	80～90	70～90	80～90	70～100	70～90
处理时间，min	10～20	10～30	10～40	10～30	10～30

零件在碱液中去油后，应该依次在热水、冷水中冲洗，以去掉金属表面的肥皂和乳浊液。

(3) 电化学法　将工件放在电解槽中做为阴极(阴极去油法)或做为阳极（阳极去油法)，通以直流电，用这种方法去油称为电化学去油法。

阴极去油法生产效率较高，但有可能产生氢脆，阳极去油可避免氢脆，但生产效率低。为了避免氢脆而又有较高的生产率，

可采用阴极去油和阳极去油相结合的办法，即先进行阴极去油，然后进行阳极去油。

电化学除油主要适用于外形简单的零件。因外形复杂时，在凹下部分电力线不易到达而除油不好。

电化学除油的配方及工艺见表 6-21。

表 6-21　　电化学去油配方(g/L)及工艺条件

组　分	配 方 1	配 方 2	配 方 3
NaOH	20～30	10～20	10～25
Na_3PO_4	50～70	25～50	20～30
Na_2CO_3	30～50	—	25～70
水玻璃	—	3～5	2～30
溶液温度；℃	70～90	70～80	60～80
电流密度；A/dm^2	5～10	3～10	3～10
电压；V	8～12	8～12	6～9
时间；min，做阴极	根据油脂除净	2～3	3～5
(在阴极以后)做阳极	程度来变换	1～2	3～5

3．除氧化膜

清除金属表面的氧化膜（或锈层）可用化学法或电化学法。

(1) 化学法除锈——酸浸　酸浸就是把金属浸于无机酸溶液中去除其表面的氧化物。为了防止酸浸时金属过腐蚀，以及防止酸浸时放出大量的氢造成氢脆和污染环境，常在酸液中加入缓蚀剂。表 6-22、6-23、6-24、6-25 为几种酸浸液配方及工艺条件。

表 6-22　盐酸酸浸液的配方及工艺条件(用于钢铁)

被酸浸零件	水，(L)	盐酸(相对密度1.19)，L	乌洛托品，kg	温度，℃	处理时间，min
生锈严重，不具抛光面	700	300	3	30～40	以氧化物
生锈一般，具抛光面	750	250	5	30～40	去掉为准
生锈不严重，具高质量抛光面	800	200	20	30～40	

表 6-23　硫酸酸浸液的配方及工艺条件(用于钢铁)

被浸零件	水，L	相对密度1.84的硫酸，L	乌洛托品，kg	温度，℃	处理时间，min
生锈严重，不具抛光面	850	150	3	60～80	约25～40
生锈一般，具抛光面	900	100	5	60～80	约10～30

表 6-24　硫酸盐酸混合酸浸液配方及工艺条件(用于钢铁)

溶液组成	配方 1	配方 2	配方 3
盐酸	5～15	—	10～15
硫酸	5～15	10～20	5～10
若丁(以酸量计)	0.3～0.4%	0.3～0.4%	乌洛托品0.1～0.8%
温度，℃	18～45	18～60	40～50
时间，min	5～30	5～30	—

酸浸后应用稀碱液 (Na_2CO_3 液 50g/L 或 NaOH 1～2g/L) 进行中和然后用水冲洗干净。

表 6-25　铜及铜合金酸浸液配方及工艺条件

硝酸(相对密度1.40)，g/L	硫酸 (相对密度1.84)，g/L	温度，℃	时间，min
700	1000	18～25	3～5

(2) 电化学法除锈　此法类似于电化学法除油。分为阳极浸蚀法和阴极浸蚀法。但目前多采用阴极浸蚀法。阴极浸蚀法有可能产生氢脆以及不易处理形状复杂的零件的缺点。在电解液中加入铅、锡离子，就可完全去掉上述缺点。最后，工件表面上镀的铅或锡膜可在碱液中进行阳极处理而除去。

对于表面凸凹不平、且有厚的氧化皮和油污很多的制件应采用阳极脱脂、阴极浸蚀、电解除铅的方法，效果很好。

阴极浸蚀用的溶液成分与工艺条件见表 6-26。

阴极浸蚀只适用于非合金钢。电化学除锈与化学除锈相比，

表 6-26　　阴极浸蚀用的溶液成分及工艺条件

工序	工艺过程名称	电解液成分，g/L					温度，℃	电解密度，A/dm²	处理时间，min	阳极	阴极
		苛性钠	磷酸钠	硫酸	盐酸	氯化钠					
1	脱脂	85	30	—	—	—	80	7	10～15	工　件	铁板
2	浸蚀	—	—	50	30	20	60～70	7～10	10～15	高硅铸铁①	工件
3	除铅	85	30	—	—	—	50～60	5～7	～		铁板

注：①含20～24%Si的高硅铸铁。

其优点是生产效率高、效果好，酸的消耗少。

金属在除锈后应仔细地在清水中清洗并干燥。在表面处理之后，应尽可能马上进行防腐蚀施工，以避免在处理好的表面上重新生锈。

4. 除油、除锈综合处理法

一般旧设备为了很好地达到酸浸去氧化皮的效果，往往要先除油，用溶剂擦拭和洗涤，操作较麻烦，且费溶剂。采用下述配方可以较快、较好地同时达到除油和除锈的目的。

硫酸	10～20%
若丁	酸量的0.4%
平平加 OS（含聚氯乙烯脂肪酸醚）	0.6%
烷基苯硫酸钠（油污较多时加入）	0.6%
酸浸时间，min	15～60
温度，℃	20～70

二、金属喷涂工艺

金属喷镀是用压缩空气将熔融状态的金属雾化成微粒，喷射在工件表面上，形成金属覆盖层。当熔融的金属质点与被保护零件的表面撞击时，质点被压扁而成磷片状，它们互相重迭，形成多层构成的覆盖层。由于质点与被喷镀的主体金属表面接触时，

它立即被空气流冷却，质点的热不能传给零件表面，故零件表面还是冷的。因此喷镀层与被保护的表面不能形成合金或焊接。喷涂层的质点与主体金属之间的粘着，是由于金属质点楔入表面上的孔和不平处而产生的。因此喷涂层的磷片结构使得它有很大的孔隙率，见图 6-17。

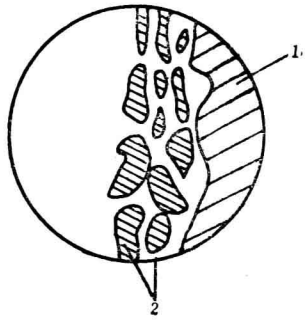


图 6-17 喷镀层结构
1—基体金属；2—喷镀层

喷涂层的相对密度、抗拉强度和延伸率比原来金属小，而硬度则比原来金属大，由于金属喷涂层的硬度和孔隙率大，所以在有润滑剂的情况下，具有较好的耐磨性。

如上所述，金属的线材喷涂与基体结合不牢固，为了提高其结合强度，就发展了金属粉末喷涂工艺。这种工艺的显著特点是在喷涂过程中工作温度始终不得超过 250℃，喷涂层不需要重熔处理，对喷涂层和工件的热影响很小。因此，不会引起工件的变形和残余应力，不会影响基体金属的金相组织和机械性能。喷涂层与基体的结合强度要比使用一般的金属线材喷涂高出一倍以上，因而其应用范围更广泛。它适用铸铁、铸钢、碳钢、合金钢、不锈钢的喷涂，也适用热处理或表面处理过的零件喷涂。

金属合金粉末又分复合打底粉末和工作层粉末。

目前，应用得较为广泛的自发热复合粉末是镍包铝粉末。这种粉末的化学成分为 80Ni/20Al 和 90Ni/10Al 两种。其主要特征是在细的铝粉颗粒外面均匀的包着金属镍。在喷涂过程中，镍包铝复合粉末被加热到一定温度（约铝的熔点 660℃左右）时就发生镍铝放热反应和铝的氧化放热反应。这种反应使粉末温度很快上升，当粉末颗粒接触基体金属表面时达到局部瞬时高温，可达 900℃以上。在这种高温下，镍即扩散到基体金属中去，从而形成原子扩散结合似“微焊接”状况，由 X 射线分析证明，这种原子扩

散深度可达0.5～5μm，从而提高了基材的结合强度。

粉末喷涂结合强度好，但是镍包铝粉末的喷涂性能达不到要求时，可在这层粉末层上喷涂另一种工作层。在线材喷涂前，先用镍包铝粉末打底，这样就可大大提高线材的结合强度。

目前打底用的粉末除镍包铝外，还有铝包镍型。在实际中，粉末喷涂成本高，除了特殊用途外，一般采用粉末打底，然后线材喷涂的工艺。

金属喷涂层也有阳极涂层和阴极涂层之分。阴极涂层只能机械地保护而不能使基体金属免受电化学腐蚀。如不进行必要的孔隙封闭处理，则镀层不能起到有效的防腐作用，甚至可能加速基体的局部腐蚀。

防蚀喷涂层的孔隙封闭处理方法有：

(1) 机械处理法：有喷铁丸、木锤敲击、磨光、抛光和擦光等。

(2) 热处理法：喷涂后扩散退火。

(3) 加厚喷涂层和涂料封闭处理：此法经常使用而且有效，涂料不仅填塞了喷涂层的孔隙，而且耐蚀涂料本身也使防腐层性能有所提高，同时因粗糙的喷涂层打底而又使涂料的附着力加强。随着耐蚀涂料的不断发展，使喷涂层和涂料联合防腐的方法得到了较好的应用。

金属喷涂的方法可分为气喷涂和电喷涂两种。

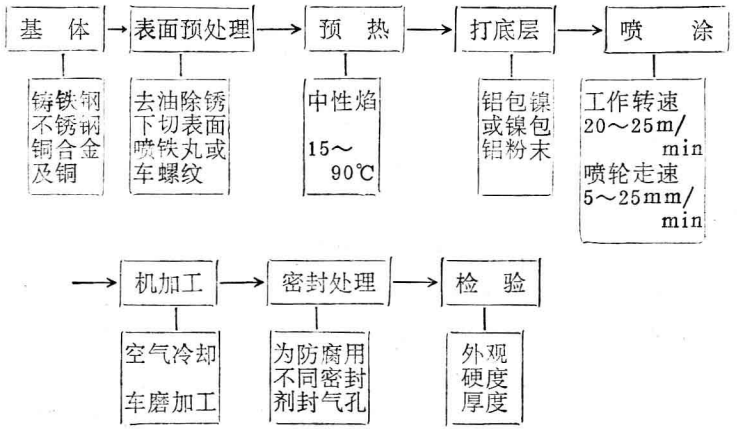
金属气喷涂是用可燃气体乙炔(或丙烷、丁烷、天然气)氧焰燃烧时发出的热量将金属丝熔化，再用压缩空气流将熔融金属喷涂于工件和设备上。这种方法成本低，操作简便。在我国用氧乙炔焰喷涂已成为成熟经验，近年来也开始用丙烷氧焰进行喷涂。气喷涂一般用喷涂熔点较低的金属如铝、锌、铜、铅、锡等。也可以喷涂高熔点的金属如高碳钢、不锈钢等，但喷涂速度较慢。

金属电喷涂是利用直流电源使两根金属丝间产生电弧，从而使不断给进的金属丝熔化，并用高速压缩空气使之雾化和喷射于

预先准备好的工件上。

电喷涂由于温度高，可喷涂高熔点的金属或合金，如碳钢或不锈钢、钨、钼、钛等，另外工作效率高、成本较低。但电弧不够稳定，温度不易调整，冷却用的空气量较多，以及强烈的电弧光和紫外线对人体有害等。它的主要用途是修复腐蚀或加工错误的轴类零件，有缺陷的铸件，也可以用于喷涂层防护。目前我国电喷涂的金属有中碳钢、高碳钢和不锈钢等。

金属喷涂的工艺流程：



金属喷涂举例：

铝喷涂层具有良好的耐高温氧化性能，对于一般的大气、工业冷却水、煤气、氨及盐类等介质都有良好的耐蚀性能，因此现以喷铝为例，介绍其喷涂工艺。

铝的熔点较低，一般采用气喷涂。喷铝前工件一般用喷砂处理，要求表面无锈、无油、无污、裸露金属基体。喷铝时的主要工艺参数如下：氧气压力0.1～0.15MPa，乙炔压力0.12～0.14MPa，空气压力0.5～0.55MPa，铝丝规格 ϕ1.9～2.4mm（纯度＞9.8%），走丝速度2.0～2.4m/min，喷涂层厚0.3～0.5mm。

由于喷涂铝层存在大量孔隙，约占总体积的8%，在喷铝后

多用涂料刷在喷铝层表面来进行封闭。涂料应具有耐蚀性、流动性好、渗透力强、施工方便。

必须注意，铝的电位随温度的变化差异很大。如在工业用水中，当温度较低时，铝的电位比铁正，此时铝为阴极镀层。当温度较高时，铝的电位变得比铁负，此时喷涂层为阳极性涂层。生产实践中证明了这一点，例如某高压水冷器用铝喷涂层防腐。使用6年后检查，在高温段（温度90～130℃）冷却管很好，未发现腐蚀现象，而在低温段（小于80℃）冷却器出现局部腐蚀。

第七节　防腐蚀方法选择

一种腐蚀，常常有几种方法能进行防护。工程技术人员必须选择一种经济性合理、技术性可靠、工程上可行的防护方法。

最佳防护方法选择的原则是：综合费用最低。具体做法是：计算出每种防腐蚀方法所需要的投资，再计算出设备的维修费用。防护方法越好，维修费用越低。投资费和设备维修费总和为综合费用。综合费用越低，这种防护方法越好。

例如，亚铵法制浆的洗、选设备防腐，可选用耐蚀的不锈钢材料；也可选用喷涂不锈钢的方法防护；还可采用榨取黑液，进行介质处理的方法进行防护。若采用全不锈钢材料制造，必然投资费用很高，维修费用会低一些，综合费用仍很高。若采用喷涂不锈钢的方法，投资费用会降低，但由于喷涂有微孔，有些死角不能喷涂，维修费用会比全不锈钢高，但综合费用比全不锈钢的综合费用低，通过经济核算很容易判断出喷涂不锈钢比全不锈钢更经济、更实用。介质处理是另一种防腐蚀途径。将蒸煮完的浆料喷放入蒸球下有滤网的洗浆池中，用白水冲洗浆料，进行相洗。冲洗过的浆料中含腐蚀性介质浓度较低，这对后续的管道、阀门、洗、选设备的腐蚀程度很轻。由于这种方法的底洗浆池是水泥制做的，费用相当低，而用废水冲洗，操作费用又不大，则综合费

用比前述的两种方案综合费用低很多，大约是不锈钢制做设备的1/20，是喷涂设备的1/6。因此对亚铵法制浆的洗、选设备防腐，采用粗洗的方法是最佳途径，这种防腐蚀方法已在工业上取得了成功。

防腐蚀成功的三个要素是：正确选择，正确设计，正确施工。对决策人员来讲，正确的选择尤为重要。要做到选择正确，必须对防腐蚀理论、效果、经济性有深刻的了解，以防止一知半解。

参考文献

〔1〕 魏宝明：金属腐蚀理论及应用，化学工业出版社，1984

〔2〕 陈正钧等：耐蚀非金属材料，化学工业出版社，1985

〔3〕 曹光锐等，造纸工业腐蚀问题译文集，轻工业出版社，1983

〔4〕〔美〕M.G.方坦纳、N.D.格林著，左景伊译：腐蚀工程，化学工业出版社，1982

〔5〕 陈庆蔚：纸浆漂白，轻工业出版社，1985

〔6〕 崔维汉：防腐蚀工程设计与新型实用技术，山西科技出版社，1992

〔7〕 冯拉俊等，螺旋轴喷焊修复工艺和材料研究，西北轻工业学院学报，1991，3

〔8〕 张宏等：火焰喷涂丝材作为亚铵环境中(常温～90℃)A_3钢基材防腐涂层的研究，咸阳青年优秀论文集第一卷，1993.12

〔9〕 Ibert Mellan: Corrosion Resistant Meterials Handbook, Noyes Date Corporation, 1976.

〔10〕 Stan R. Seagle: Titanium is Energing as leader for Corrosion Resistant Applications, Pulp and Paper, Se-

pt. 1979.

〔11〕 R. Simonette, W.A. Szymanski: Some Uses of Plastics in Various Phases of Pulp Bleaching, TAPPI, Vol. 51. No.2, Feb. 1968.

〔12〕 A. H. Tuthill, J. D. Rushton, elc: Corrosion Resistance of Alloys to Bleach Plant Envionmonts, Tappl, Vol. 62, No.11, Nov. 1979.

〔13〕 Pulp and Paper Industry Corrosion Problems Vol. I, National Association of Corrosion Engineers, 1974.

〔14〕 Pulp and Paper Industry Corrosion Problems Vol. II National Association of Corrosion Engineers. 1977.

[General Information]
书名=制浆造纸设备腐蚀与防护
作者=冯拉俊编；涂士奇审
页数=199
SS号=13195903
DX号=
出版日期=1995.06
出版社=中国轻工业出版社

封面
书名
版权
前言
目录
绪论
第一章　蒸煮设备的腐蚀与防护
　　第一节　碱法蒸煮设备
　　第二节　中性亚硫酸铵法蒸煮设备
　　第三节　酸性亚硫酸盐法蒸煮设备
　　第四节　机械制浆设备
　　第五节　缝隙腐蚀及应力腐蚀
第二章　漂白系统的腐蚀与防护
　　第一节　漂白介质的腐蚀性
　　第二节　漂白介质中金属材料耐蚀性
　　第三节　耐蚀非金属材料
　　第四节　耐腐蚀材料在漂白系统中的应用
　　第五节　小孔腐蚀
第三章　造纸设备的腐蚀与防护
　　第一节　流浆箱和铜网
　　第二节　真空辊
　　第三节　封闭白水系统引起的腐蚀
　　第四节　烘缸
　　第五节　电偶腐蚀
第四章　碱回收设备的腐蚀与防护
　　第一节　蒸发设备的腐蚀与防护
　　第二节　燃烧系统的腐蚀与防护
　　第三节　苛化系统的腐蚀与防护
　　第四节　高温腐蚀和熔盐腐蚀
第五章　大气腐蚀

第一节　大气腐蚀的分类
第二节　大气的成分
第三节　金属表面上的水膜
第四节　大气腐蚀的特点
第五节　工业大气对金属的腐蚀
第六节　均匀腐蚀
第六章　制浆造纸设备防腐蚀施工
第一节　工业涂料的涂装方法及涂装程序
第二节　玻璃钢衬里施工
第三节　橡胶衬里
第四节　块状材料衬里
第五节　金属的氧化和磷化处理
第六节　设备表面的金属涂层
第七节　防腐蚀方法选择
参考文献